

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques DUCHÈNE

Ingénieur C. N. A. M.

1^{re} THÈSE - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU PENTOXYDE DE VANADIUM COMME
CATALYSEUR D'OXYDATION.

2^{me} THÈSE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **10 DEC. 1965** devant la Commission d'Examen.

MM. PRETTRE : PRÉSIDENT

CH. EYRAUD
S. J. TEICHNER } MEMBRES DU JURY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0028

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

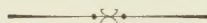
POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

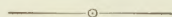
Jacques DUCHÈNE

Ingénieur C. N. A. M.



1^{re} THÈSE - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU PENTOXYDE DE VANADIUM COMME
CATALYSEUR D'OXYDATION.

2^{me} THÈSE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le

devant la Commission d'Examen.

MM. PRETTRE : PRÉSIDENT

CH. EYRAUD }
S. J. TEICHNER } MEMBRES DU JURY



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires :

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires :

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen :

M. BRACONNIER.

Assesseurs :

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs :

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie,
PRETTE	Chimie industrielle,
COURTY	Chimie-Physique,
KUHNER	Botanique,
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS	Chimie minérale,
AUMERAS	Chimie générale II,
COLONGE	Chimie organique,
JANIN	Physique générale,
FLANDRIN	Géologie appliquée,
BERNARD	Physique industrielle,
DUFAY Jean	Astronomie,
NIGON	Zoologie expérimentale,
GAUTHIER Henri	Géologie générale,
WAUTIER	Zoologie,
CHOPIN	Chimie biologique,
CUEILLERON	Chimie,
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral,
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée,
SARAZIN	Physique nucléaire,
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie,
PERES	Physiologie,
MESNARD	Electronique,
GRANDMONTAGNE	Physique,
BOUTILLIER	Minéralogie,
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique,
DREUX	Chimie organique,
TEICHNER	Chimie industrielle,

.../...

MM.	PAVANS de CECCATTY	Zoologie,
	MERLIN	Chimie analytique,
	DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère,
	PHILBERT	Physique nucléaire,
	COHEN-ADAD	Chimie,
	DAVID Louis	Géologie générale,
	CHANEL	Psychophysiologie,
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la
		Physique,
	DEPRAZ	Physique nucléaire,
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale,

- Professeurs sans Chaire :

MM.	FERON	Mathématiques,
	LAFORGUE	Physique,
	LEGAY	Zoologie expérimentale SPCN,
	UZAN	Physique S.P.C.N.,
	CHENEVOY	Géologie appliquée,
	GINET	Zoologie,
	ASCH	Physique,
	MICHEL Pierre	Minéralogie,
	DUCET	Biologie végétale,
Mle	MAITROT	Physique,
	GEVIN	Géologie générale,
	PONASSE	Mathématiques,
	d'INCAN	Physique,
	LEFEBVRE	Mathématiques,
	PERNET	Mathématiques,
	CHERY	Physique,
	BERGEON	Physique C.S.U.,
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique,
	DESCOTES	Chimie organique,
	ERBEIA	Physique,
Mle	ERICSON	Physique générale,
	LEMOIGNE	Botanique.

- Maîtres de conférences :

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides,
	PICARD Philippe	Mathématiques,
	DEMARCO	Géologie générale,
	MICHEL Georges	Biochimie,
	LEBRETON	Biologie végétale,
	DAVID Jean	Biologie animale,

MM.	TOUSSET	Chimie propédeutique,
	FEUVRAIS	Physique Electricité,
	PICARD Claude	Mathématiques,
	SCHMITT	Physique M.P.C.,
	LAURENT	Chimie organique,
	ROT	Mathématiques,
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.,
Mle	CALAIS	Mathématiques C.S.U.,
	GUSAKOW	Physique,
Mle	THOMAS	Chimie minérale.

Maître de conférences adjoint :

M.	PIERRON	Chimie,
----	---------	---------

Conseiller administratif :

M. BURNET

Secrétaire principal honoraire :

M. ROUX.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MES AMIS

A M. le Professeur PRETTE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon respect et de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION GENERALE

Malgré l'importance du pentoxyde de vanadium en catalyse de contact, peu de résultats ont été publiés sur les procédés d'élaboration de cet oxyde, ses caractères texturaux, ainsi que sur le rôle de ses propriétés semiconductrices en chimisorption et catalyse (1,2,3).

Il est pourtant connu que la texture dépend du procédé d'élaboration comme de tout traitement thermique ou chimique ultérieur.

D'autre part, les propriétés électriques sont fonction de la composition de la phase active, composition d'ailleurs modifiable par substitution de cations hétérovalents.

Les travaux résumés dans le présent mémoire ont visé à recueillir des informations valables sur des aspects fondamentaux d'un catalyseur monophasé.

D'assez nombreuses méthodes d'investigation ont été employées, toutes ont dû être adaptées aux problèmes examinés et ont fait l'objet d'améliorations. Parmi ces différentes méthodes, nous avons utilisé plus particulièrement la thermogravimétrie. A l'aide d'une thermobalance McBAIN rendue automatique au moyen d'un dispositif suiveur ⁽⁴⁾ de déplacements, nous avons pu analyser la décomposition des solides préparés en vue d'étudier la texture du V_2O_5 . D'autre part, nous avons adapté un certain nombre de techniques comme l'analyse thermique, la diffraction X, aux problèmes intéressant la réaction d'oxydation. C'est-à-dire que nous avons examiné les propriétés du solide catalytique dans ses conditions d'utilisation : en fonction de la température et en atmosphère conditionnée. Cette dernière question pose de nombreuses difficultés, surtout lorsqu'il faut opérer en atmosphère corrosive (anhydride sulfureux) et dans un domaine de température assez élevé (400-600°C).

Ces perfectionnements des techniques expérimentales feront l'objet du Chapitre I.

.../...

INTRODUCTION GENERALE

Malgré l'importance du pentoxyde de vanadium en catalyse de contact, peu de résultats ont été publiés sur les procédés d'élaboration de cet oxyde, ses caractères texturaux, ainsi que sur le rôle de ses propriétés semiconductrices en chimisorption et catalyse (1,2,3).

Il est pourtant connu que la texture dépend du procédé d'élaboration comme de tout traitement thermique ou chimique ultérieur.

D'autre part, les propriétés électriques sont fonction de la composition de la phase active, composition d'ailleurs modifiable par substitution de cations hétérovalents.

Les travaux résumés dans le présent mémoire ont visé à recueillir des informations valables sur des aspects fondamentaux d'un catalyseur monophasé.

D'assez nombreuses méthodes d'investigation ont été employées, toutes ont dû être adaptées aux problèmes examinés et ont fait l'objet d'améliorations. Parmi ces différentes méthodes, nous avons utilisé plus particulièrement la thermogravimétrie. A l'aide d'une thermobalance McBAIN rendue automatique au moyen d'un dispositif suiveur ⁽⁴⁾ de déplacements, nous avons pu analyser la décomposition des solides préparés en vue d'étudier la texture du V_2O_5 . D'autre part, nous avons adapté un certain nombre de techniques comme l'analyse thermique, la diffraction X, aux problèmes intéressant la réaction d'oxydation. C'est-à-dire que nous avons examiné les propriétés du solide catalytique dans ses conditions d'utilisation : en fonction de la température et en atmosphère conditionnée. Cette dernière question pose de nombreuses difficultés, surtout lorsqu'il faut opérer en atmosphère corrosive (anhydride sulfureux) et dans un domaine de température assez élevé (400-600°C).

Ces perfectionnements des techniques expérimentales feront l'objet du Chapitre I.

.../...

L'étude de nombreux procédés de préparation de V_2O_5 à partir de matières premières aussi diverses que possible, a été menée à bien en suivant l'évolution de la texture en fonction de la température. La décomposition thermique de mélanges de pentoxyde de vanadium et de sels ammoniacaux ou la décomposition de certains sels, a permis de préciser l'influence du mode de préparation sur le comportement de V_2O_5 entre 400 et 600°C.

Le Chapitre II est consacré à cette étude.

Les mesures des variations de la conductivité électrique permettent de définir la nature du solide catalytique. Dans le cas des oxydes semi-conducteurs, la théorie électronique⁽⁵⁾ de la catalyse apporte un point de vue nouveau sur les processus réactionnels entre phase solide et phase gazeuse adsorbée. Ces notions ont été largement étudiées sur des oxydes comme NiO, ZnO et ont permis d'établir des relations entre l'activité catalytique et la structure électronique des catalyseurs. Le mécanisme de la conduction dans les oxydes est lié à l'existence de défauts dans la structure du réseau. Les défauts d'ordre chimique, comme par exemple la présence d'impuretés de valences différentes, peuvent créer des perturbations électroniques conduisant à une accélération ou à un ralentissement de la réaction catalytique. Ce type de défaut sera particulièrement étudié sur V_2O_5 fondu, dopé par des additions de TiO_2 ou de WO_3 . La valence quatre du titane et la valence six du tungstène, encadrent la valence cinq du vanadium.

Les modifications des propriétés électriques des différentes préparations d'oxydes seront examinées au Chapitre III.

Arrivé à ce stade de la connaissance du solide catalytique, il semble important d'étendre l'expérimentation à l'étude de l'interaction solide-gaz dans la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux. Une réaction catalytique hétérogène se caractérise par un certain nombre de phénomènes faisant intervenir des variations des propriétés intrinsèques du solide et des modifications de son état superficiel, au cours de la chimisorption des réactifs.

.../...

L'analyse thermique et les mesures de variation de la résistance électrique nous ont permis de suivre ces différents processus, et d'établir un parallélisme entre les variations de résistance et l'intensité des effets thermiques, en particulier pour le V_2O_5 dopé avec WO_3 . Enfin, les résultats donnés par l'analyse thermique seront vérifiés en effectuant sur les préparations de V_2O_5 fondu des tests classiques d'activité.

L'ensemble de ces résultats sera exposé dans les Chapitres IV et V.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES & MATIERES PREMIERES.

I.- Techniques expérimentales :

L'étude d'un solide et de ses évolutions physiques et chimiques nécessite l'emploi conjugué d'un certain nombre de techniques physico-chimiques pour définir les différentes phases constituant simultanément ou successivement ce solide. La thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle sont les méthodes les plus efficaces pour obtenir les premières informations dans ce domaine.

La détermination de l'isotherme d'adsorption physique de l'azote à -196°C (méthode B.E.T.) fournit la surface spécifique de chaque échantillon.

Pour identifier les phases cristallines, nous utilisons la diffraction des rayons X.

Les effets d'interaction gaz-solide sont mis en évidence par l'analyse thermique, la mesure des variations de la résistance électrique et la diffraction des rayons X en atmosphère contrôlée.

Les conditions de mise en oeuvre de chacune de ces techniques seront décrites succinctement dans ce chapitre en nous attachant plus particulièrement au montage thermogravimétrique.

.../...

I. THERMOGRAVIMETRIE

Cette méthode proposée en 1923 par GUICHARD permet d'explorer rapidement l'évolution d'un système au cours d'un traitement thermique ou chimique entraînant une variation de masse. Grâce à l'utilisation de dispositifs variés, cette méthode s'est appliquée à l'étude de phénomènes divers. Le progrès le plus important a consisté à rendre l'instrumentation automatique par l'enregistrement des courbes de variation de poids en fonction du temps ou de la température. Dans ce sens, nous avons adapté à la balance McBAIN, un dispositif spécial qui permet l'enregistrement continu du poids en fonction d'un paramètre.

-DESCRIPTION D'UNE THERMOBALANCE A RESSORT DE QUARTZ DU TYPE McBAIN⁽⁵⁾:

Le montage comprend :

- la thermobalance (ressort, nacelle, enceinte protectrice),
- un circuit de vide et d'alimentation en gaz,
- les appareils de chauffage, de régulation et de mesure.

a) La thermobalance (fig. I) :

- un équipement mobile, organe de pesée, constitué par :
 - le ressort de quartz,
 - un train de tiges de suspension en silice étirée de 0,2 à 0,3mm de diamètre, terminées à leurs extrémités par des crochets. L'une de ces tiges porte un index qui sert de repère pour mesurer les élongations du ressort,
 - la nacelle porte-échantillon dont la nature et les dimensions dépendent du produit examiné et du traitement effectué,
- une enceinte en verre pyrex à double paroi permettant la circulation d'un fluide à température constante. Dans notre montage,

.../...

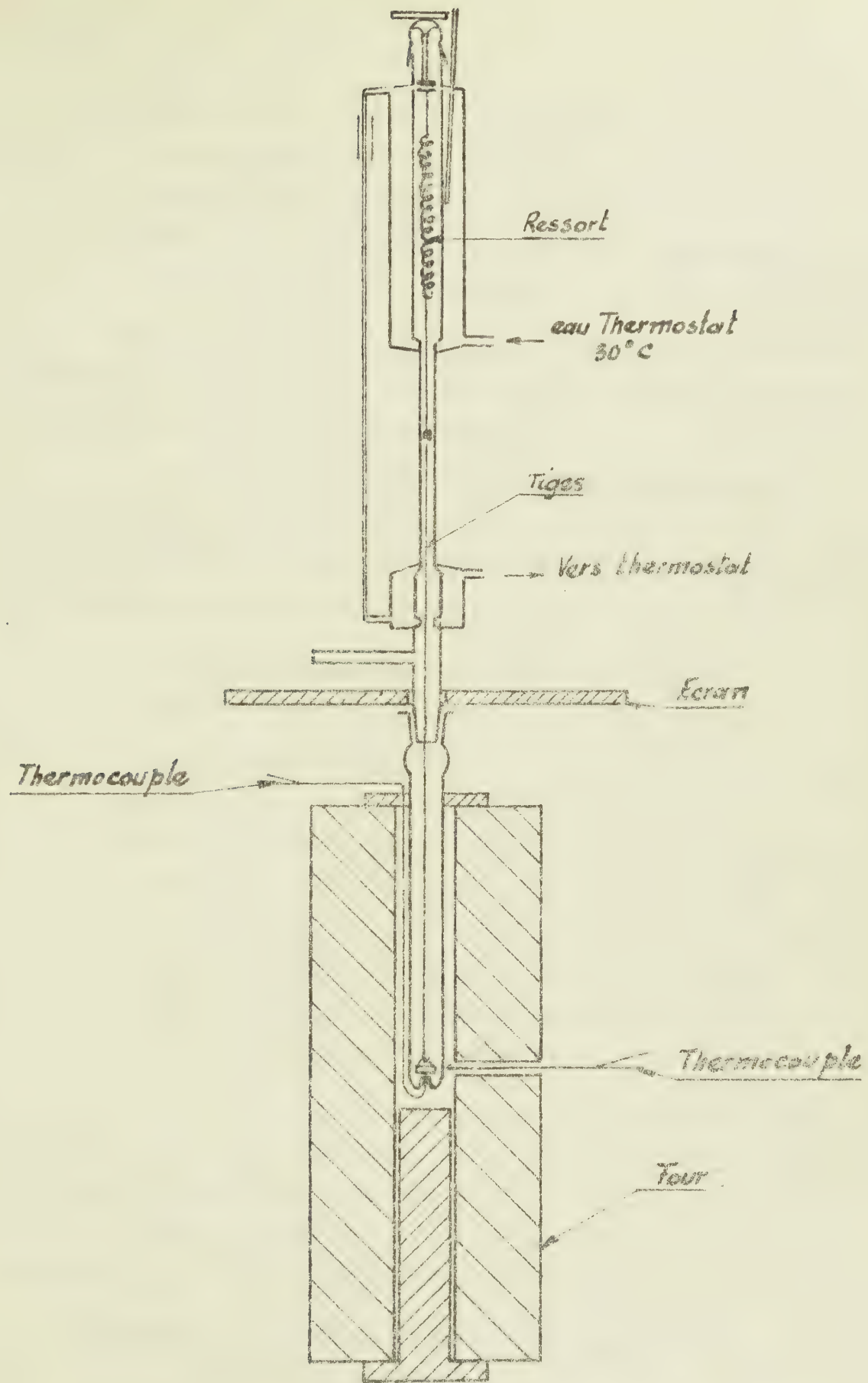


Figure 1. Montage de la thermobalance Mc Bain

pour faciliter la mesure des déplacements de l'index-repère, la jaquette est séparée en deux tronçons réunis par un tube simple. La partie supérieure reçoit le ressort et la partie inférieure limite l'échauffement dû au four. L'index-repère se situe à mi-hauteur du tube reliant les deux parties de la jaquette.

Des tubes plongeant entre les deux parois peuvent recevoir des thermomètres ou des thermocouples de contrôle. Un rodage supérieur permet l'introduction du ressort et sa fixation.

- un tube laboratoire ferme l'enceinte à sa partie inférieure. Il reçoit la nacelle et, selon le traitement, est en verre pyrex ou en silice. Une jonction étanche au vide sert à introduire un thermocouple mesurant la température de l'échantillon.

b) Le circuit de vide et d'alimentation en gaz (fig.2)

Ce circuit comprend :

- une pompe primaire à palettes,
- un piège,
- un ballon de réserve de vide muni d'un dispositif de sécurité,
- un manomètre à mercure pour la mesure du vide primaire,
- une pompe à vapeur de mercure,
- une jauge McLEOD pour la mesure du vide secondaire,
- un ballon de réserve de gaz avec un manomètre indicateur,
- un dispositif de détente du gaz en réserve.

Le vide peut être fait indépendamment dans la balance ou dans la réserve de gaz. Une microfuite à aiguille permet de régler la pression à la valeur désirée et la rentrée d'air.

Le circuit est raccordé à la balance par un tube souple en acier inoxydable ce qui évite de transmettre au ressort secousses et vibrations.

c) Appareils de chauffage, de régulation et de mesure :

a) chauffage et régulation :

Le chauffage de la nacelle porte-échantillon est effectué

.../...

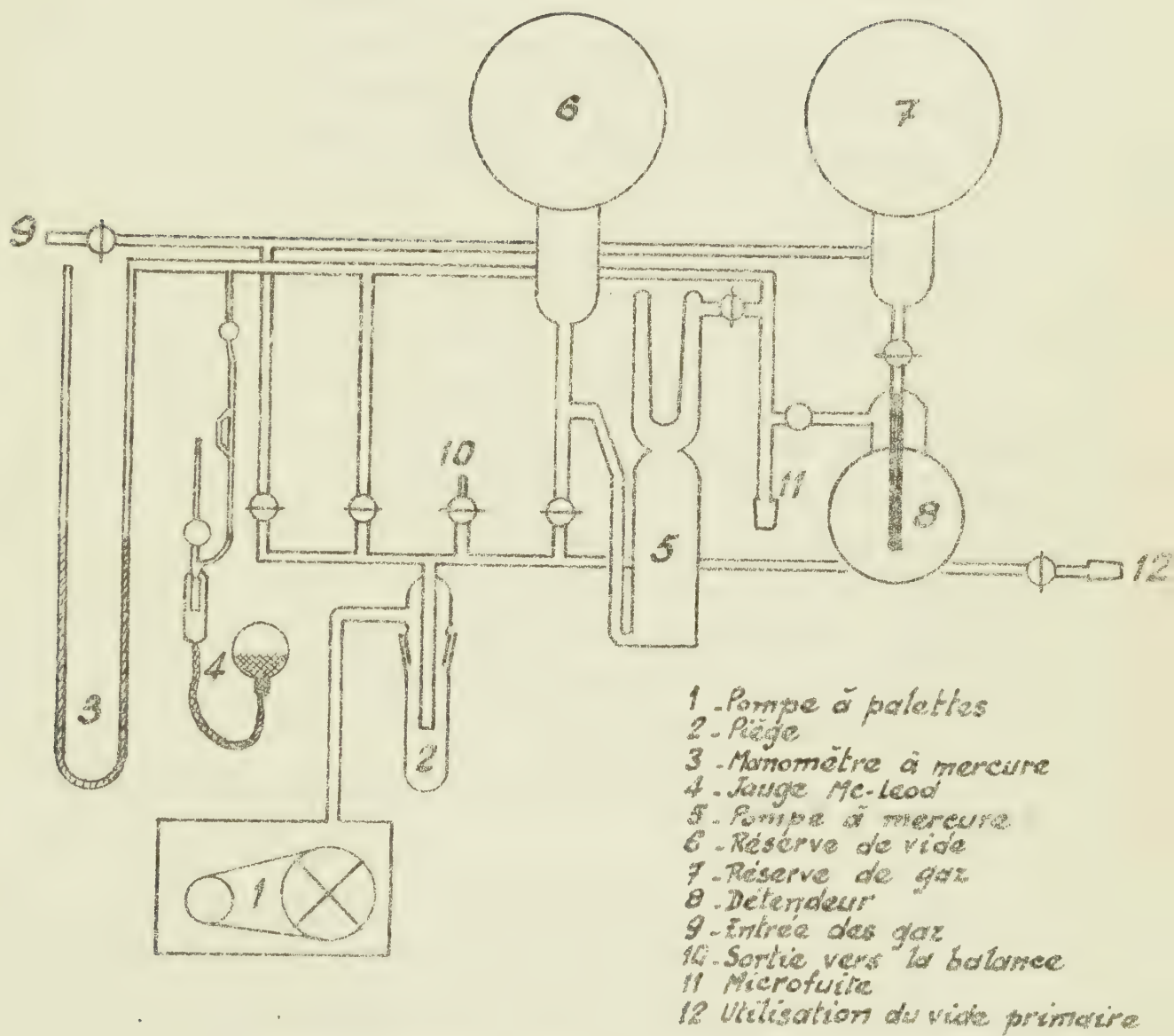


Figure 2. Conditionnement des gaz

à l'aide d'un four électrique à résistance, alimenté par l'intermédiaire d'un bloc de régulation comprenant :

- un couple platine-platine rhodié,
- un régulateur à programme de la Pyrométrie Industrielle,
- un alternostat.

b) mesures :

Les mesures portent sur la détermination de :

- la température de l'échantillon (nous utilisons un thermocouple ATE-BTE 5/10 placé au voisinage de la nacelle),
- la pression dans l'enceinte : au-dessus d'un mm de mercure, nous employons un manomètre à zéro et un cathétomètre, et en-dessous d'un mm, une jauge McLEOD donnant 10^{-3} mm Hg.
- la variation de poids de l'échantillon ; l'élongation du ressort est proportionnelle à la charge qu'il supporte ; les variations de poids se ramènent donc à des variations de longueur de l'hélice de quartz. L'index fixé sous cette dernière permet d'en connaître l'élongation soit à l'aide d'un cathétomètre, soit à l'aide d'un des dispositifs que nous allons décrire brièvement.

- LES DIFFERENTS MOYENS DE MESURE DE L'ELONGATION DU RESSORT.

a) le cathétomètre :

Il permet de mesurer les variations de longueur à $\pm 0,01$ mm près. La méthode a le grave inconvénient d'être discontinuë.

b) Transformateur linéaire variable différentiel (7,8)

Le principe de ces appareils est le suivant : un noyau de fer doux fixé sous le ressort de silice crée par ses déplacements, une variation du flux magnétique à travers les enroulements d'un transformateur. Ce transformateur est fixé extérieurement à la balance. Son primaire est encadré par le secondaire formé de deux bobines connectées de manière

.../...

que les courants sortants s'opposent.

Lorsque le noyau est en position centrale, la différence de potentiel à la sortie des secondaires est nulle ; s'il se déplace (variation de poids de l'échantillon examiné), on obtient une différence de potentiel, proportionnelle au déplacement, qui est transmise à un enregistreur. Ces appareils nécessitent une alimentation stabilisée et sont, en général, peu sensibles (0,1mg).

c) Dispositif de projection optique ⁽⁹⁾

Ce dispositif consiste à projeter sur un écran à l'aide d'un objectif, l'image d'un fin réticule collé perpendiculairement sur le fil de suspension de la nacelle au-dessous de l'hélice. Les déplacements de l'image du réticule sont enregistrés soit photographiquement soit à l'aide d'un appareil suiveur de spot.

Ce montage nécessite une certaine distance entre l'objet et son image pour obtenir une amplification ; en outre, il présente l'inconvénient d'un champ d'investigation limité autour de la position d'origine. Selon les montages, on peut compter sur ± 2 à ± 5 mm. Si le déplacement est supérieur, on devra déplacer le dispositif optique, ce qui correspond à un changement d'origine. Le réglage est délicat et ne peut se faire qu'au cours de la manipulation.

La précision obtenue sur le déplacement est de l'ordre de 0,1 mm, ce qui pour un ressort d'une sensibilité de 0,9mm/mg, limite la précision sur la pesée à 0,11mg. environ.

d) Critiques des dispositifs précédents

Un dispositif satisfaisant devrait présenter, avant tout autre, deux qualités :

- d'une part, avoir une sensibilité de l'ordre de 0,01mm,
- d'autre part, permettre l'enregistrement continu des déplacements du repère fixé au ressort quelle qu'en soit l'importance.

Les appareils précédemment décrits ne possèdent que l'une ou l'autre de ces caractéristiques essentielles. C'est la raison pour

.../...

laquelle nous avons été amenés à utiliser un nouveau dispositif présentant des performances supérieures.

e) Le dispositif "suiveur de déplacement" (Fig. 3)

Description de l'autosuiateur :

Le principe de l'autosuiateur est d'utiliser un index fixé sous le ressort de quartz pour commander les déplacements d'un ensemble suiveur, capable d'une part de suivre à chaque instant l'index et d'autre part de commander l'enregistrement de chacun de ses déplacements.

L'appareil se compose donc essentiellement d'un suiveur portant une source lumineuse et de deux cellules photoélectriques, d'un dispositif moteur de commande des déplacements du suiveur et d'un dispositif de transmission des mesures à l'enregistreur.

Le signal de mouvement du suiveur est une variation de flux lumineux due au passage, devant la source lumineuse, de l'écran que constitue, par sa forme particulière, l'index fixé sous le ressort de quartz. Ce signal agit sur l'élément récepteur composé de deux cellules photoélectriques. Quand, du fait d'une variation de poids de l'échantillon, l'écran se déplace, les deux cellules ne reçoivent plus le même flux lumineux et débitent un courant qui alimente le moteur du suiveur. Ce dernier se déplace alors en entraînant les cellules jusqu'à la nouvelle position d'équilibre rétablissant un éclairage identique des cellules .

Un index (F) de forme rectangulaire (4 x 6mm) découpé dans un matériau insensible à l'atmosphère gazeuse de l'enceinte de la balance, est fixé au-dessous du ressort de quartz (B) (fig. 4 et 5). Il est placé sur le trajet des rayons lumineux émis par une source (D) et passe à travers un condenseur (E). En se déplaçant, sous l'effet d'une variation de poids par exemple, il modifie le flux lumineux reçu par le récepteur.

Le récepteur monté sur le même support mobile (H) que la source est constitué par deux photodiodes (G), alimentées par une

.../...

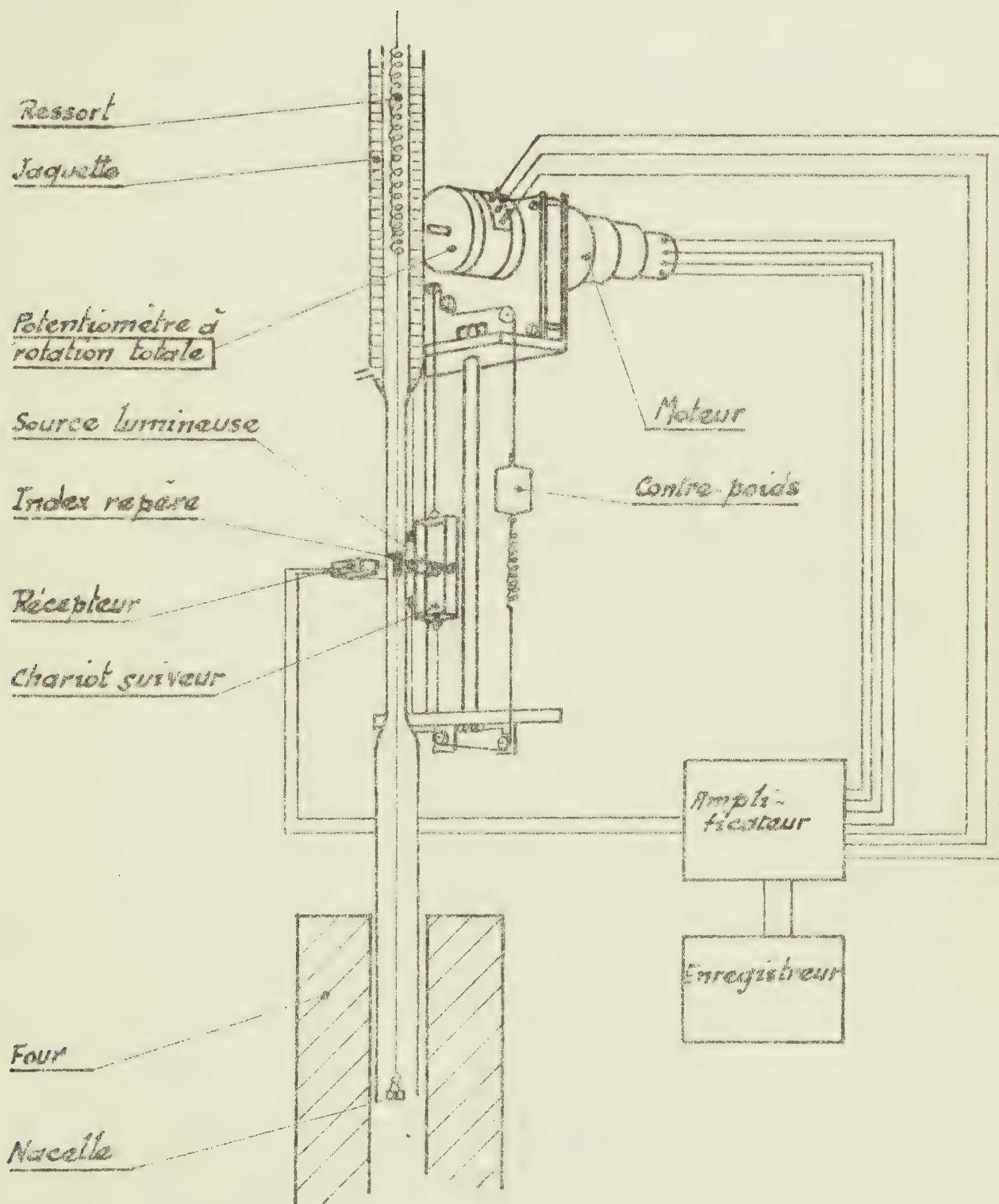


Figure 3. Dispositif "suiveur de déplacement"

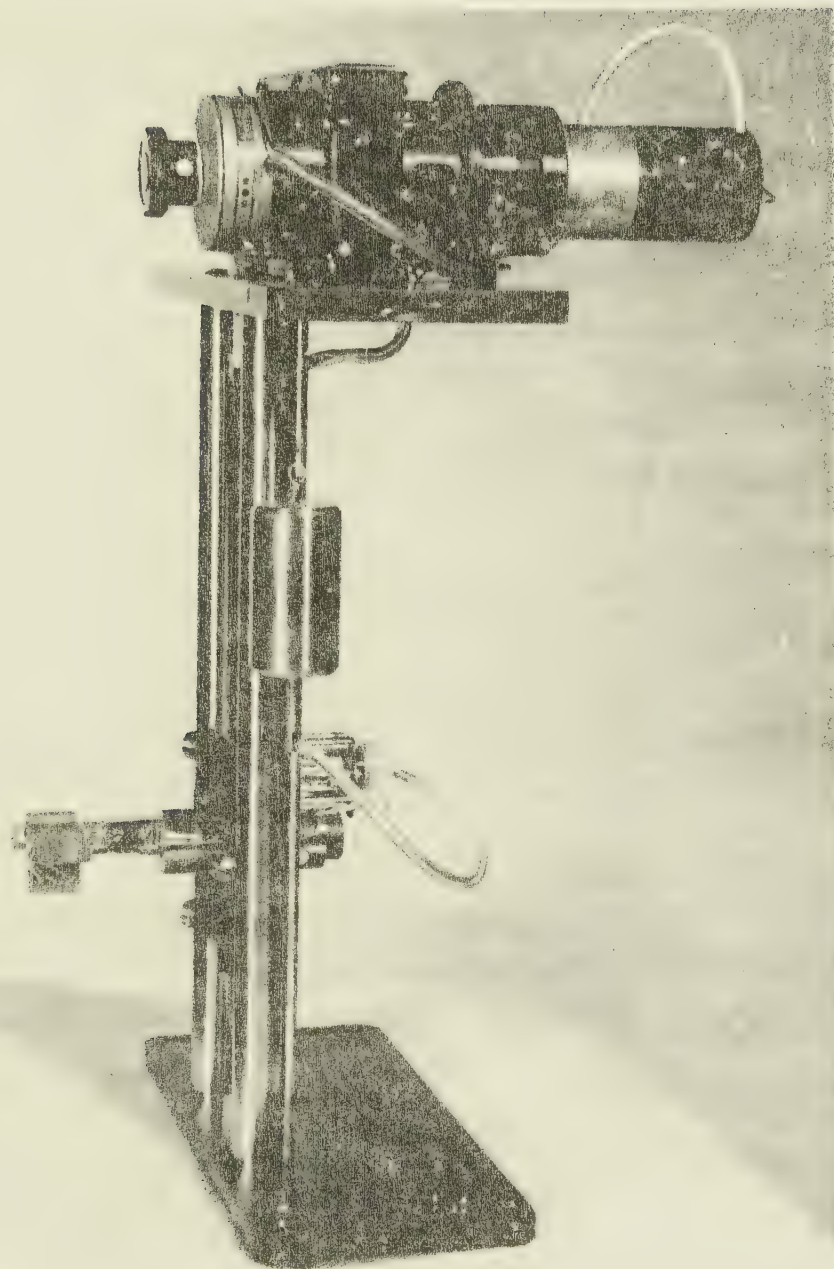


Figure 5. Autosuiateur pour balance Mc BAIN

source de courant continu et placées l'une au-dessus de l'autre dans une chambre (Q) en métal très léger. Cette chambre est percée de deux fenêtres horizontales, étroites et parallèles (E-V).

Les tensions égales ou différentes créées par les cellules montées en différentiel, sont appliquées à un amplificateur symétrique à deux étages. A l'état de déséquilibre, une différence de potentiel apparaît aux cathodes des tubes de puissance de l'amplificateur ; elle sert à alimenter un moteur (L) qui entraîne le système suiveur de l'écran.

Cet entraînement se fait par l'intermédiaire d'un ensemble réducteur (M) et d'une poulie (P). Un câble (I) mû par friction sur la poulie communique le mouvement au support mobile qui porte par trois jeux de roulements sur deux colonnes cylindriques parallèles. La tension du câble et l'équilibrage du chariot sont assurés par le dispositif à poids et à ressort (J-K).

Dispositif d'enregistrement :

Les déplacements du chariot sont traduits en variation de résistance grâce à un potentiomètre linéaire de haute précision et à rotation totale (O) accouplé à l'arbre moteur (L).

Ces variations de résistance sont ensuite enregistrées. En réglant la sensibilité de l'enregistrement on peut adapter l'échelle du graphique aux déplacements à mesurer. Ainsi dans nos travaux, 1 mm sur l'enregistrement correspond à 0,01mm de déplacement du suiveur.

Un enroulement tachymétrique monté sur le moteur permet en outre l'enregistrement des vitesses de variation de poids, ce qui présente un avantage dans les études cinétiques.

Mise en position du suiveur :

La mise en position du suiveur est automatique par l'intermédiaire du dispositif de recherche. La mise en marche de ce dispositif provoque une variation de résistance d'une branche du montage différentiel des deux cellules, déséquilibre ainsi les tensions de grilles

.../...

du premier étage de l'amplificateur et crée une différence de potentiel aux bornes du moteur. Celui-ci se met à tourner, entraînant le suiveur à la recherche de l'écran et ne s'arrête qu'à la position d'équilibre.

Performances :

La sensibilité de l'appareil permet de mettre en évidence des déplacements de 1/100ème de mm. La vitesse de déplacement du suiveur peut atteindre 1mm en moins de 3 secondes. Sa course totale est illimitée (25cm sur nos appareils).

A titre d'exemple nous reproduisons sur la figure 6, la courbe d'analyse thermique pondérale effectuée avec l'autosuveur sur du sulfate de vanadyle hydraté. Le ressort utilisé à une sensibilité de 0,414mm/mg.

L'avantage de l'appareil est de permettre d'exploiter en continu, les qualités des balances du type McBAIN, dont on connaît la grande sensibilité et la commodité d'emploi.

- CARACTERISTIQUES DES RESSORTS ET DES NACELLES

a) les ressorts :

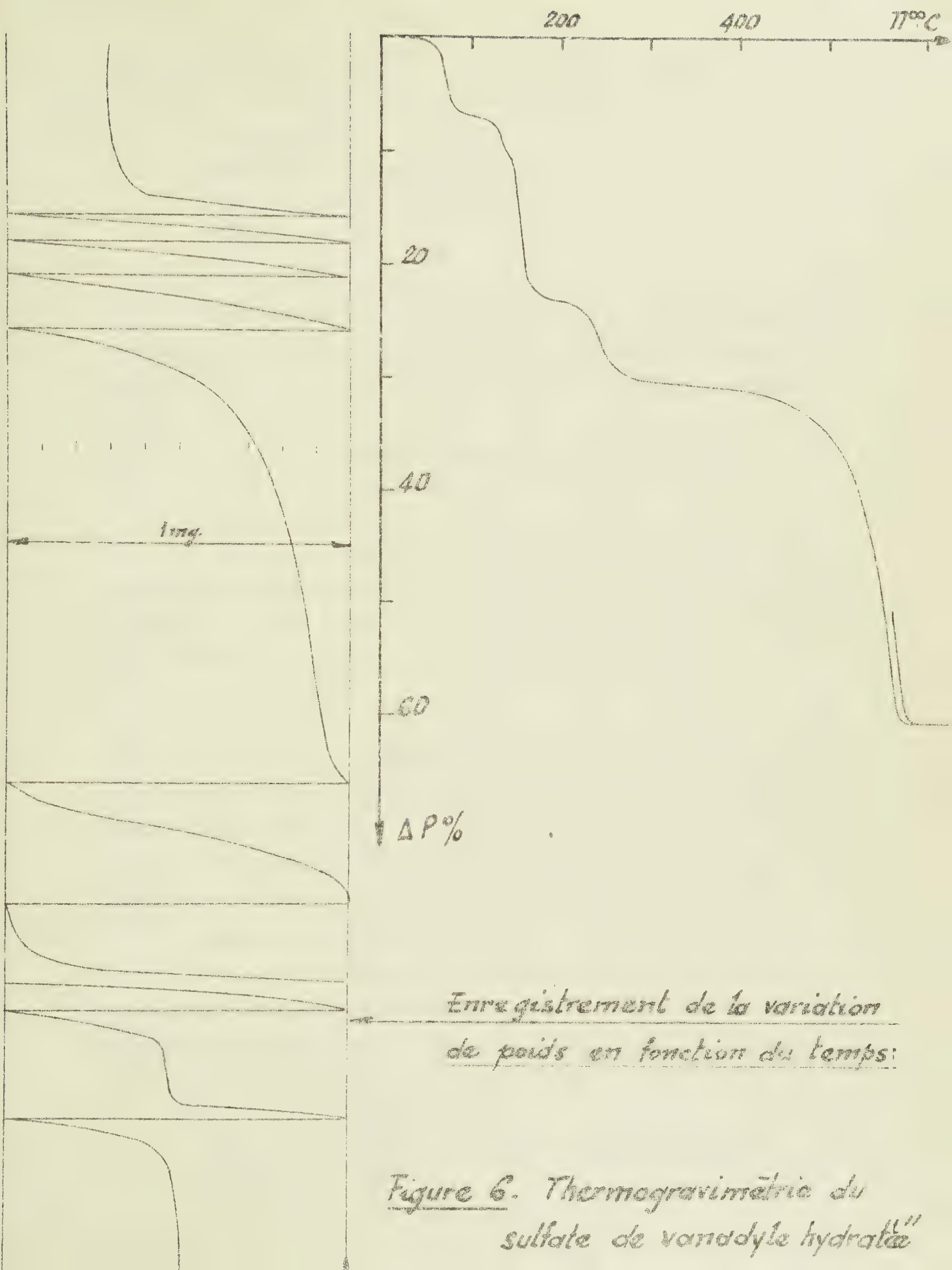
Les ressorts sont des fils fins de silice, enroulés en hélices cylindriques régulières.

L'étude de leurs caractéristiques géométriques et mécaniques en fonction des caractéristiques d'emploi : sensibilité, capacité, de charge, allongement maximum, a été réalisée par ERNSBERGER & DREW⁽¹⁰⁾ et par KIRK & SCHAEFFER^(II).

La longueur du ressort est fonction linéaire de la charge supportée.

Les hélices de quartz sont très sensibles à l'influence de la température d'où la nécessité de maintenir cette dernière constante par l'intermédiaire d'une jaquette d'eau et d'un thermostat. Des études publiées à ce sujet^(3,4), il résulte que la variation d'élongation ΔL

.../...



Enregistrement de la variation
de poids en fonction du temps:

Figure 6. Thermogravimétrie du
sulfate de vanadyle hydraté

des ressorts de quartz est liée à la variation de la température et que l'hélice se contracte par élévation de température.

b) les nacelles :

Les nacelles se caractérisent par :

- leur nature (pyrex, silice),
- leur hauteur,
- leur diamètre.

Elles sont généralement cylindriques avec une anse renversée pour éviter qu'elles ne basculent. Elles doivent être aussi légères que possible (100-200mg) et résister aux traitements chimique et thermique.

II. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'analyse thermique différentielle met en évidence les effets thermiques qu'accompagnent les modifications physiques et chimiques subies par un solide soumis à un traitement donné. En règle générale, un thermocouple différentiel permet de tracer la courbe :

$$\Delta T = f (T)$$

où ΔT représente la différence de température entre l'échantillon et une substance inerte dans les conditions de l'expérience. Les courbes d'analyse thermique différentielle complètent les informations fournies par les courbes de thermogravimétrie. Seules elles peuvent, entre autres, déceler les transformations allotropiques d'une phase du solide examiné.

L'appareillage comprend :

a) un four électrique dont la température peut être élevée graduellement à l'aide d'un auto-transformateur du type altemostat, entraîné par un moteur faisant 1 tour en 6 heures. Un rapport de poulies permet d'obtenir la vitesse désirée soit 3° par minute,

b) l'analyseur thermique,

c) un enregistreur X-Y, monté avec deux galvanomètres et suiveurs de spot.

.../..

Description de l'analyseur thermique différentiel :

L'analyseur est constitué par un bloc métallique d'acier réfractaire percé de trois trous équidistants de la paroi du four et servant de creusets.

Pour obtenir le maximum de sensibilité, les couples thermo-électriques sont nus et les soudures se trouvent dans les substances à étudier. Les dimensions relativement réduites des creusets et du bloc analyseur confèrent à l'ensemble le maximum de sensibilité pour les échanges thermiques.

La substance de référence utilisée pour ces essais est de l'alumine calcinée à 1200°C et amenée au même degré de division que le produit étudié, c'est-à-dire à une granulométrie comprise entre 50 et 200 μ .

III. RESISTANCE ELECTRIQUE ET ANALYSE THERMIQUE EN ATMOSPHERE CONTROLEE

a) mesure de la résistance électrique des poudres :

En général les mesures de la résistance des solides catalytiques (le plus souvent un oxyde semi-conducteur) s'effectuent sur des poudres non agglomérées. Les grains sont tassés dans un récipient, et le courant qui les traverse, est conduit par deux électrodes métalliques appliquées sur la poudre.

De nombreuses variables interviennent dans la connaissance de la résistance électrique des poudres et il convient de les mentionner afin d'expliquer les difficultés d'interprétation des résultats obtenus par cette technique.

La résistance dépend :

- de la pression exercée sur la poudre, qui peut éventuellement en modifier la texture,
- du temps de compression,
- du diamètre des grains, .../...

- de la nature du produit et des traitements qu'il a subi antérieurement (chauffage, broyage,). Une analyse de ces variables a été faite par A.PACAULT & A.MARCHAND ⁽¹³⁾ dans le cas des carbones prégraphitiques. Il en ressort une incertitude sur la signification exacte de la résistance, car les principales variables ne sont pas indépendantes.

Le rôle de l'atmosphère sera examiné au chapitre traitant des propriétés électroniques et catalytiques de V_2O_5 .

Quant à la méthode de mesure de la résistance, elle est encore discutée. En effet, le mécanisme de la conductibilité des oxydes est complexe. Comme elle est à la fois électronique et ionique, la résistance mesurée dépend du courant utilisé. Afin d'éviter des effets de polarisation, les mesures s'effectuent en courant alternatif ⁽¹⁴⁾.

Appareillage utilisé :

La cellule de mesure de la résistance sur des poudres, s'inspire des montages de CHAPMAN, GRIFFITH, MARSH ⁽¹⁵⁾ et d'ARGHIROPOULOS ⁽¹⁴⁾.

Nous en rappellerons seulement les caractéristiques essentielles. La poudre est comprimée dans un tube en quartz entre deux électrodes en platine (fig.7). Les électrodes sont constituées par des grilles; elles permettent le passage des gaz. La poudre est maintenue sous une pression constante d'un kg/cm^2 pendant toute la durée de la mesure au moyen d'une ampoule contenant du mercure et formant piston.

Afin de comparer les produits entre eux, nous opérons sur un poids de 300mg, ce qui correspond en moyenne à 2 mm de hauteur de poudre.

Mesure des résistances :

La mesure de la résistance est faite en courant alternatif (1000 Hz) avec un pont d'impédance "Général Radio" qui couvre la gamme $1.10^{-2} \Omega$ à $1.10^7 \Omega$.

La résistance à vide de l'ensemble est d'un Ω , ce qui limite les possibilités de mesure dans le domaine des faibles résistances.

.../...

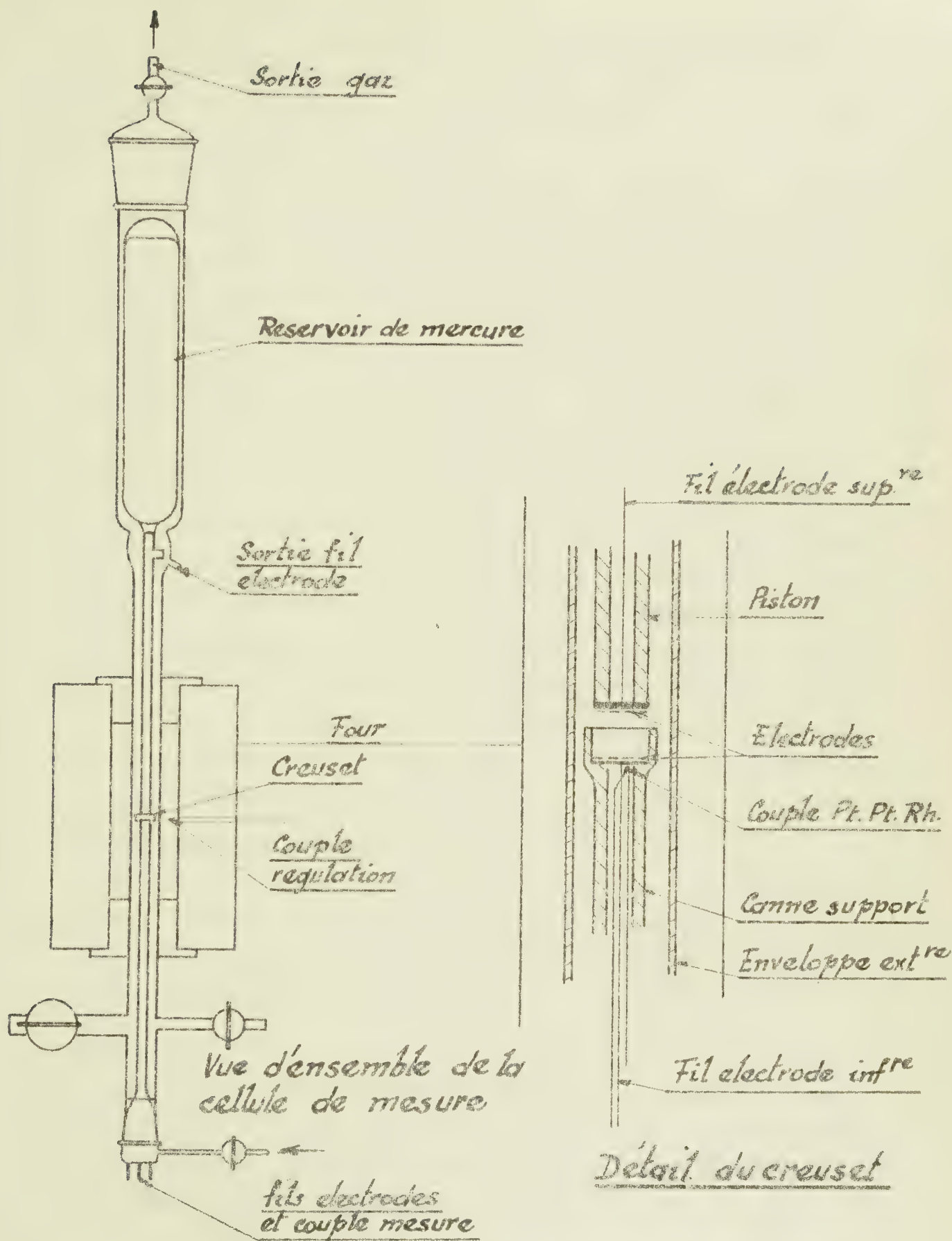


Figure 7. Appareil de mesure de la

b) Mesures électrique et thermique en atmosphère contrôlée :

Cette technique a pour but de suivre simultanément les variations de température et de résistance électrique d'un solide pulvérulent au contact d'une atmosphère donnée.

L'appareil que nous avons monté est constitué par un analyseur à effet superficiel pouvant travailler dans un large domaine de température (20 à 1000°C). Les gaz passent sur une mince couche de produit, placé dans une cellule en stéatite. Un thermocouple en platine monté en différentiel permet de suivre les différences de température entre la substance à examiner et une substance de référence disposée dans les mêmes conditions, dans le bloc analyseur.

L'analyseur (fig.8), placé dans un four réglé, est constitué par un bloc de stéatite creusé de deux cavités (largeur : 4 mm - longueur : 6 mm - profondeur : 2 mm). Dans chaque cavité se trouve placée la soudure d'un thermocouple de platine-platine rhodié (diamètre de la soudure : 1 mm). Ces deux couples sont montés en différentiel et donnent les écarts de température entre les deux substances. Un autre thermocouple, logé dans la cavité renfermant la substance témoin, indique la température moyenne de l'analyseur. Un fil de platine ($d = 0,5$ mm) traverse la cavité d'examen et permet, avec un des fils du thermocouple différentiel, de mesurer la résistance de la poudre.

Conditions des expériences :

Les expériences s'effectuent sur 1 gramme de poudre et comportent des traitements thermiques dans le mélange réactionnel : SO_2 (41,2%) - O_2 (58,8%). Les dégazages s'opèrent dans l'azote. Les débits gazeux sont de 4 litres/heure.

Remarque :

Le dispositif d'analyse thermique décrit par STONE⁽¹²⁾ permet également de suivre l'interaction gaz-solide et s'applique particulièrement à l'étude des catalyseurs. Mais il présente l'inconvénient de faire passer les gaz à travers la poudre. Dans la plupart des essais que

.../...

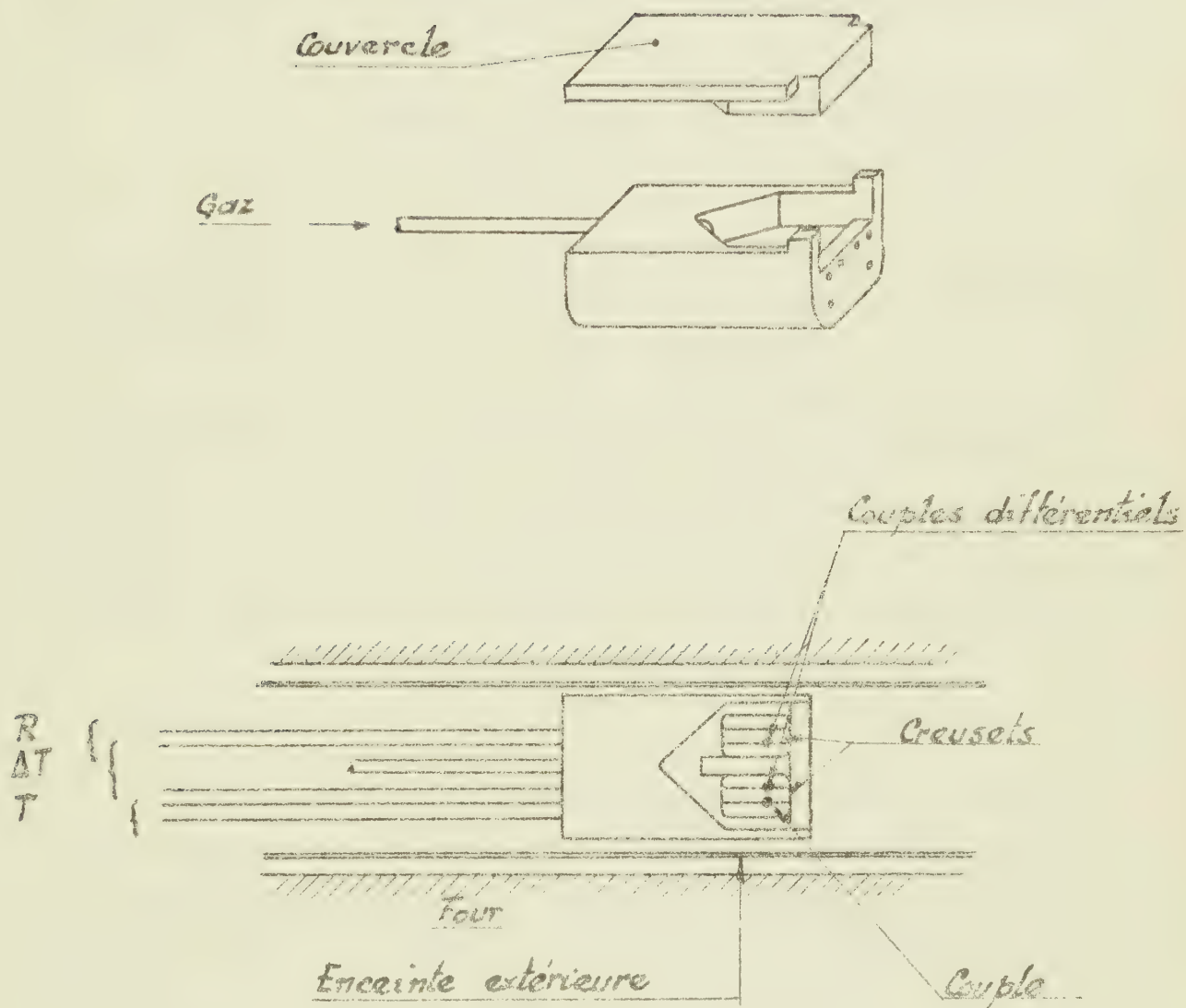


Figure 8 Cellule d'analyse thermique différentielle
et de mesure de la résistance électrique.

nous avons tenté avec un montage analogue, il est très difficile d'obtenir des résultats reproductibles du fait de l'agglomération des grains aux températures de 400 à 600°C. D'autre part, il paraît difficile de modifier ce dispositif de manière à suivre simultanément les effets thermiques et les variations de résistance au cours des réactions catalytiques.

IV. DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

Les surfaces spécifiques des solides pulvérulents sont déterminées par adsorption d'azote à -196°C, selon la méthode de BRUNAUER EMMETT & TELLER.

Le montage expérimental a été réalisé d'après les travaux de TEICHNER⁽¹⁶⁾ et de CARTERET⁽¹⁷⁾. La figure 9 donne le schéma de l'appareillage utilisé. La précision de l'appareil varie avec la surface : elle est de 15% pour les surfaces de l'ordre de 15 m²/g. Pour les surfaces de l'ordre du m²/g, la précision n'est plus que d'environ 30 à 40%.

V. EXAMENS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

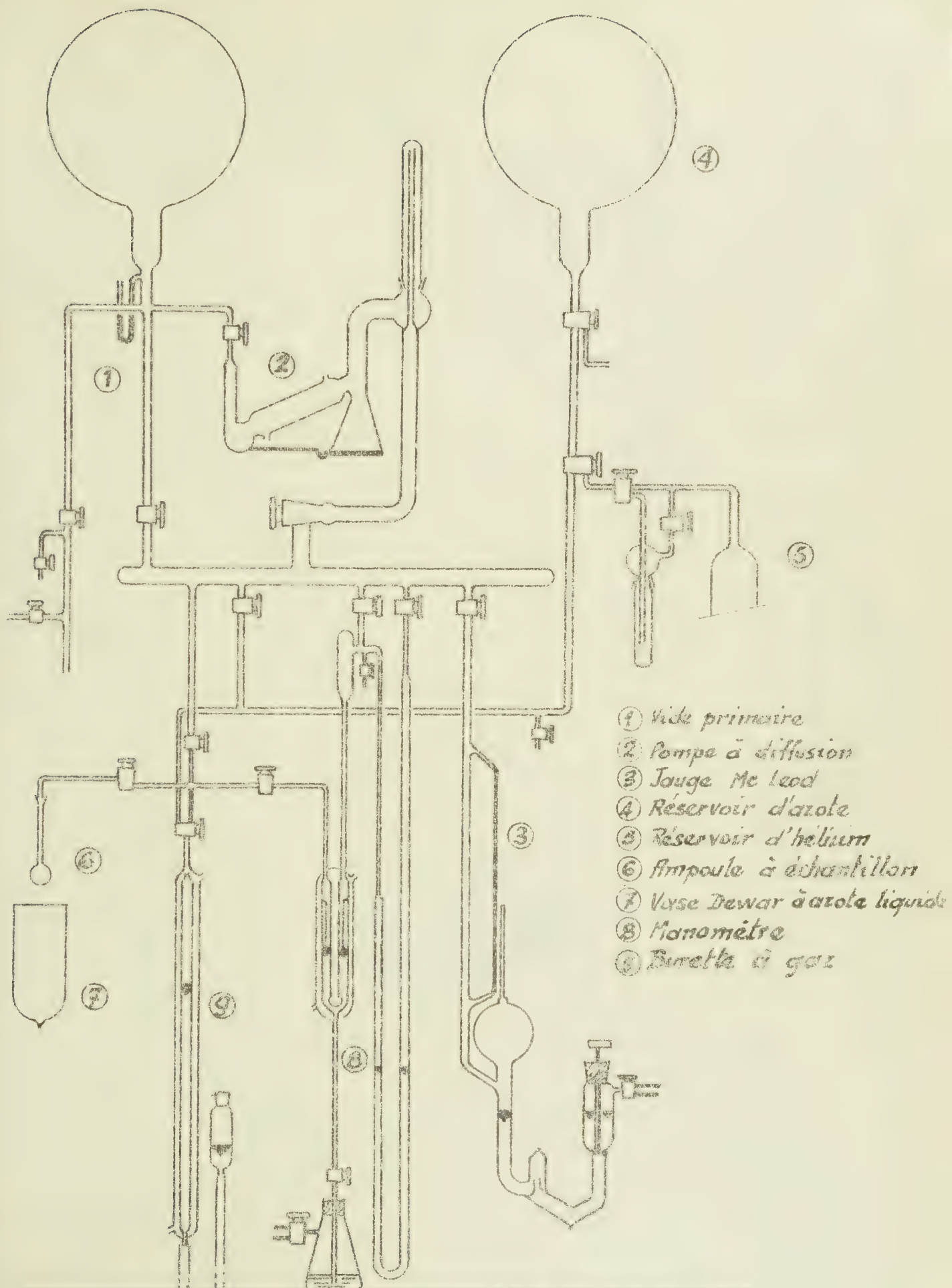
Les examens cristallographiques d'identification des phases cristallines de poudres (méthode DEBYE-SCHERRER) se réalisent avec une chambre photographique (Nonius Caméra) ou avec un diffractomètre. Un tube à anticathode de cuivre est généralement employé pour ces examens.

Pour les études dans le mélange réactionnel SO₂.O₂.N₂, nous utilisons un dispositif radiocristallographique qui permet d'effectuer des diagrammes de poudre à 400-500°C en atmosphère contrôlée. L'ensemble de l'appareillage est fixé au goniomètre d'un diffractomètre Philips⁽¹⁸⁾.

Le dispositif comprend (Fig. 10) :

- un porte échantillon héli-cylindrique, protégé par une mince

.../...



- ① Vide primaire
- ② Pompe à diffusion
- ③ Jauge McLeod
- ④ Réservoir d'azote
- ⑤ Réservoir d'hélium
- ⑥ Ampoule à échantillon
- ⑦ Vase Dewar à azote liquide
- ⑧ Manomètre
- ⑨ Burette à gaz

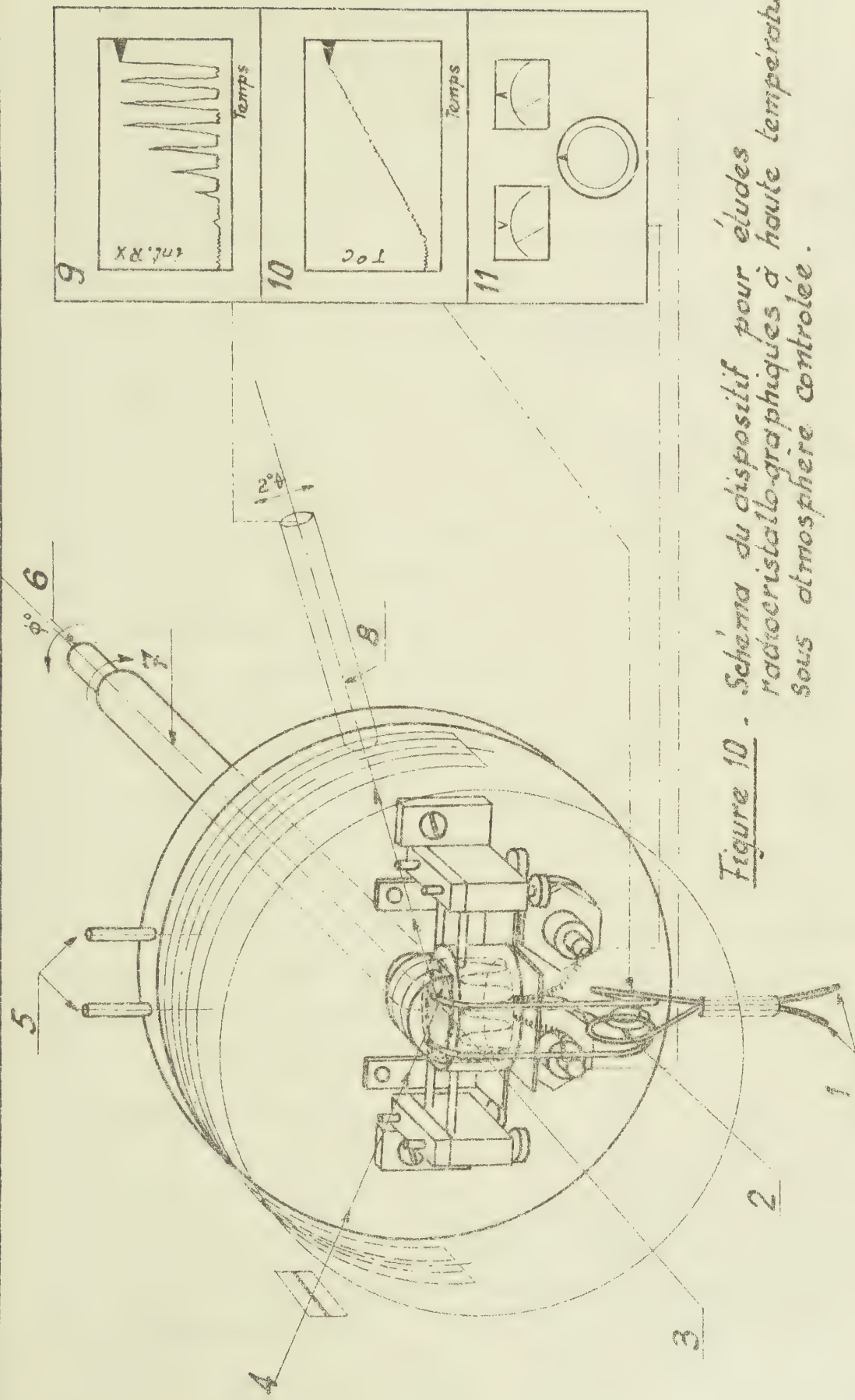


Figure 10 - Schéma du dispositif pour études radio-cristallo-graphiques à haute température sous atmosphère contrôlée.

- | | | | | | |
|--------------------------------------|---|---|---|----------------------------------|----|
| Alimentation, évacuation gaz oxygène | 5 | Alimentation et évacuation eau de refroidissement | 6 | Compteur GM | 8 |
| Échantillon | 4 | Alimentation évacuation N ₂ | 6 | Boîte de mesure diffractomètre X | 9 |
| Tube émission rayon X | 3 | Axe de goniomètre | 7 | Pyromètre enregistreur | 10 |
| | | | | Alimentation basse tension | 11 |

feuille d'aluminium,

- un four à résistance chauffante,
- un dispositif de refroidissement et de protection.

L'enregistrement d'une raie caractéristique d'une des phases étudiées, donne la possibilité de suivre l'évolution d'une phase cristalline en fonction de la température et du temps.

VI. TEST D'ACTIVITE DES CATALYSEURS SULFURIQUES

Principe :

Le test consiste à mesurer en fonction de la température, le pourcentage de SO_3 formé à partir d'un mélange connu $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{N}_2$, passant sur le catalyseur à examiner. A cet effet, les teneurs des gaz en SO_2 à l'entrée et à la sortie sont déterminées.

Appareillage (fig.II) :

Le mélange gazeux est réalisé dans un flacon (M) ; chaque débit de gaz est, d'une part mesuré par un débitmètre (D), d'autre part réglé par un régulateur à fuite. L'air comprimé et l'azote utilisés au mélange, sont séchés dans des barboteurs à acide sulfurique.

Au moyen de deux by-pass, le dosage du SO_2 à l'entrée et à la sortie s'effectue dans deux ampoules jaugées (E) et (S).

Le four (F) est constitué par un tube d'acier autour duquel est enroulée une résistance électrique. Un tube de verre contient la masse à examiner à l'intérieur du four F. La température du four est mesurée au moyen d'un couple chromel-alumel.

Conditions de l'essai :

Le poids du catalyseur utilisé correspond à un volume de 160ml. Les cylindres ($\varnothing$: 5 à 6 mm - longueur : 5 à 7 mm) sont répartis en trois fractions dans le tube : 70,9, et 21%. Le remplissage est complété jusqu'au tube d'arrivée des gaz par du gel de silice destiné à préchauffer les gaz.

.../...

- ① Conditionnement du mélange gazeux
- ② Réacteur
- ③ Système de régulation

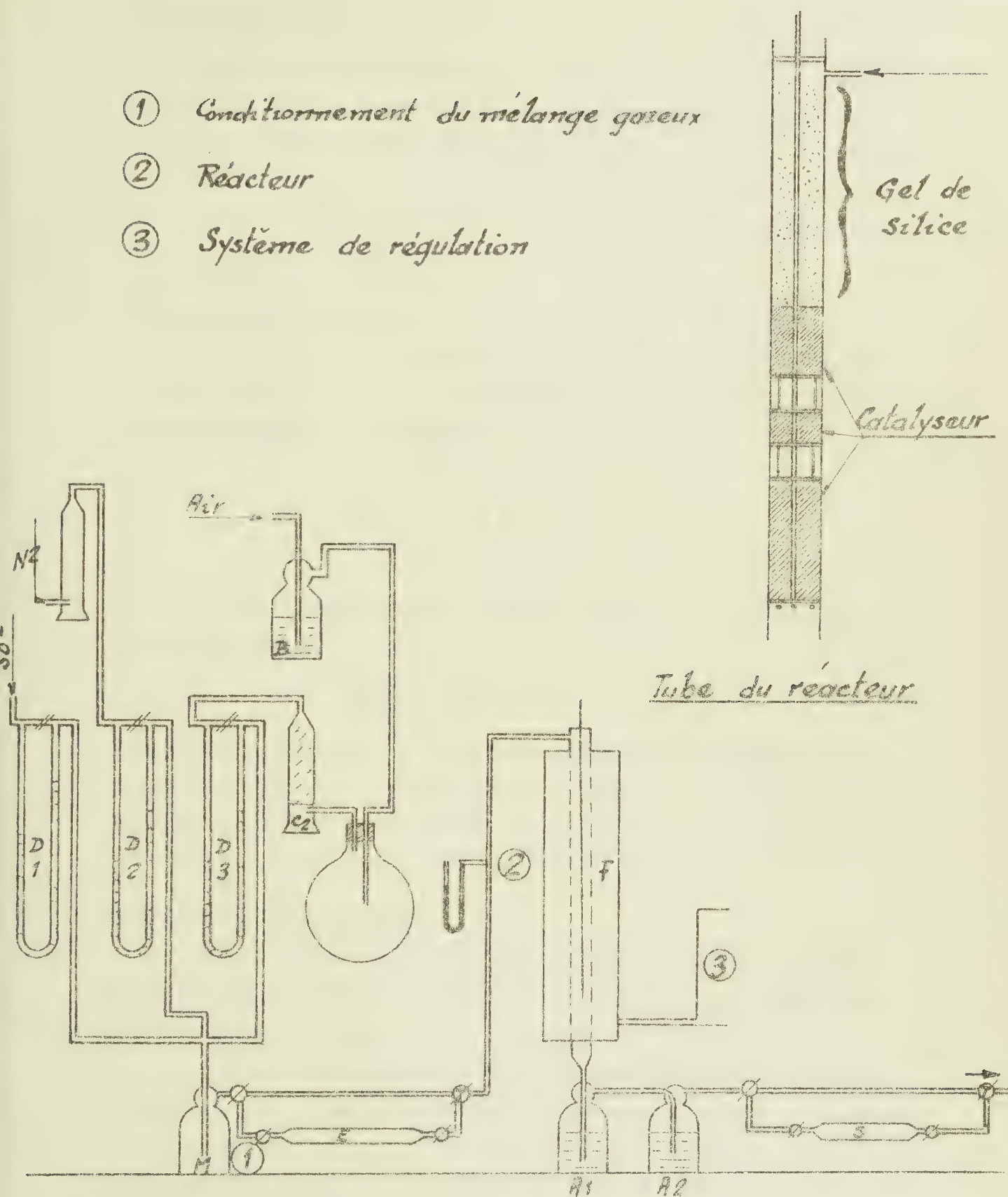


Figure 11. Test d'activité des catalyseurs

Lorsque la température du four atteint 400-420°C, on envoie un courant de 150 l/h, à très faible teneur en SO₂ (I à 2%). Le débit de SO₂ est augmenté progressivement en fonction de la montée en température afin d'éviter une surchauffe locale qui risquerait de détériorer le catalyseur. Lorsque la température atteint 500°C, les débits de gaz sont ajustés à 150 l/h avec la composition : 7% de SO₂ - 10% de O₂ et 83% de N₂. On laisse à cette température jusqu'à obtenir trois valeurs successives constantes de l'activité.

Détermination de l'activité :

Les teneurs pour cent en volumes de SO₂ du gaz prélevé dans les ampoules (E) et (S), sont déterminées par iodométrie. Le pourcentage de conversion, R, est donné par la formule :

$$R = \frac{100 (A - B)}{A \left(1 - \frac{3B}{200}\right)}$$

où A et B sont respectivement les teneurs en SO₂, à l'entrée et à la sortie du réacteur.

II. Matières premières

Avant de donner les caractéristiques des produits qui ont servi de base à ce travail, il paraît important de rappeler brièvement les principales phases cristallines que nous pourrions rencontrer au cours de cette étude dans le système vanadium-oxygène.

Le système vanadium-oxygène :

Le système vanadium-oxygène paraît très complexe et seules quelques phases sont bien connues au point de vue cristallographique, stabilité thermique et propriétés.

Le vanadium présente le degré maximum d'oxydation avec le pentoxyde : VO_{2,5}. Par ordre de degré d'oxydation décroissant, il existe une phase de formule V₆O₁₃⁽¹⁹⁾, l'oxyde VO₂ et l'oxyde VO_{1,5}. Entre ces deux derniers oxydes, ANDERSON et BURDESE^(20,21) admettent
.../...

qu'il existe plusieurs phases correspondant aux formules suivantes :



Le tableau I résume les principales propriétés physiques des oxydes $VO_{2,5} - V_6O_{13} - VO_2$, qui sont susceptibles de se former en présence de l'anhydride sulfureux.

TABLEAU I

Caractéristiques	V_2O_5	V_6O_{13}	VO_2
Système cristallin	orthorombique $a_o = 11,60$ $b_o = 3,56$ $c_o = 4,37$	monoclinique $a_o = 11,90$ $b_o = 3,67$ $c_o = 10,12$	monoclinique $a_o = 5,473$ $b_o = 4,517$ $c_o = 5,375$
Point de fusion	$650^\circ (\pm 5^\circ)$	$700^\circ (\pm 5^\circ)$	$1967^\circ C$
Stabilité thermique	$< 685^\circ C$ $(\rightarrow V_2O_5 - x)$	$< 700^\circ C$ $(\rightarrow V_2O_5 + VO_2)$	stable à haute température.

PRODUITS UTILISES DANS LES PREPARATIONS

Au point de vue caractéristiques, nous nous attacherons plus particulièrement à la pureté chimique des oxydes. En effet, les impuretés peuvent apporter des perturbations dans le réseau cristallin en modifiant, comme on le verra dans les chapitres suivants, les propriétés physiques et catalytiques des oxydes métalliques.

- Pentoxyde de vanadium RP : < 20 ppm de Fe
 < 15 ppm de Mn
 25 ppm de Si
- Métavanadate d'ammonium : < 20 ppm de Fe
 < 15 ppm de Mn
 20 ppm de Si
- Dioxyde de titane : 98% de TiO_2
 $0,1\%$ de SiO_2
 (variété anatase de DEGUSSA) $0,1\%$ d' Al_2O_3
 Perte au feu : $1,5\%$.

.../...

- Trioxyde de tungstène :

préparé par oxydation du tungstène 99,5% de WO_3 .

MELANGES PREPARES A PARTIR DE V_2O_5

Les mélanges comprennent deux séries de préparation avec :

1°) additions de WO_3 :

1 mol. de WO_3 pour 1000 mol. de V_2O_5 (0,1%)

1 mol. de WO_3 pour 50 mol. de V_2O_5 (2%)

2°) additions de TiO_2 :

1 mol. de TiO_2 pour 1000 mol. de V_2O_5 (0,1%)

1 mol. de TiO_2 pour 50 mol. de V_2O_5 (2%).

Les mélanges de poudres fines (V_2O_5 -additifs) sont homogénéisés dans un mortier d'agate. La fusion s'effectue dans un creuset de platine à 700-750°C durant 15 minutes ; elle est suivie d'une trempe rapide dans l'air. Le produit est broyé et fondu à nouveau dans les mêmes conditions.

Les oxydes fondus sont alors fragmentés et broyés (granulométrie 300-500 μ). Les poudres sont ensuite recuites à 500°C dans l'oxygène durant 80 heures.

ANALYSES CHIMIQUES (Tableau II)

TABLEAU II

Produits	Analyses			
	% V_2O_5	% V_2O_4	% WO_3	% TiO_2
V_2O_5 + WO_3 (0,1 mol.%)	97,0	2,75	0,10	
V_2O_5 + WO_3 (2 mol. %)	95,10	2,25	2,20	
V_2O_5 + TiO_2 (0,1 mol.%)	97,50	2,30		0,04
V_2O_5 + TiO_2 (2mol. %)	95,75	3,35		0,85
V_2O_5	97,10	2,60		

EXAMEN RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le V_2O_5 fondu présente un diagramme de poudre identique aux données publiées dans les cartes A.S.T.M. (22).

.../...

Pour les mélanges fondus : $V_2O_5 - V_2O_3$ et $V_2O_5 - TiO_2$, il n'y a pas de modification des diagrammes par rapport à celui du V_2O_5 .

Nous relevons la présence de V_2O_5 , sans déplacement ni élargissement des raies de diffraction. Les doses de cations introduits dans le réseau du pentoxyde de vanadium, sont en effet extrêmement faibles.

CHAPITRE II

PROCEDES D'OBTENTION DE PENTOXYDE DE VANADIUM

L'adsorption physique d'azote à très basse température est la méthode la plus utilisée pour obtenir des informations valables sur la texture des solides divisés et poreux (surface spécifique, volume et dimension des pores) et pour en suivre les changements au cours de différents traitements thermiques.

Dans la plupart des préparations à base de composés de vanadium, l'oxyde est dispersé sur un support plus ou moins poreux : silice, alumine, kieselguhr ⁽²³⁾. Peu de données existent sur les caractères texturaux du pentoxyde de vanadium pur, obtenu à partir des différents modes opératoires proposés ^(24,25,26). D'autre part, l'évolution de sa surface spécifique en fonction de la température ne semble pas avoir fait l'objet d'études particulières concernant ce produit monphasé et pur.

Nos essais de préparation de V_2O_5 sont basés sur les procédés suivants :

- 1°) coprécipitation de V_2O_5 et d'un sel d'ammonium par voie humide. Cette préparation s'effectue à partir de métavanadate d'ammonium et d'un acide : HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HCH_3CO_2 ,
- 2°) décomposition thermique de certains composés du vanadium
 - métavanadate d'ammonium,
 - oxalate de vanadyle,
 - sulfate de vanadyle,

- 3°) préparation d'une solution colloïdale d'anhydride vanadique et traitement du sol par atomisation ou par lyophilisation.

Après une étude préliminaire des caractères généraux de la décomposition thermique dans l'oxygène des différents produits, la surface spécifique du V_2O_5 a été déterminée à plusieurs températures.

.../...

I. - PREPARATION DE V_2O_5 A PARTIR DE METAVANADATE D'AMMONIUM ET D'ACIDE

L'action de l'acide sur le métavanadate amène la formation d'un mélange intime de V_2O_5 et du sel d'ammonium de l'acide employé. Par traitement thermique contrôlé dans l'air, il y a élimination du composé ammoniacal et le résidu de la calcination est constitué par l'oxyde de vanadium ; le départ à température moyenne du sel d'ammonium par volatilisation ou par décomposition, peut conférer au V_2O_5 une certaine porosité et une surface spécifique plus développée.

Dans chacune de ces préparations, le métavanadate d'ammonium solide est traité par de l'acide à 30%. Cet acide est ajouté progressivement à l'aide d'une burette jusqu'à pH 3-3,5. Le mélange est remué constamment. Il se forme un précipité gélatineux rouge qui prend la consistance d'une pâte.

Le séchage de la pâte s'effectue lentement dans l'étuve en deux étapes :

- 1er séchage à 80°C pendant 24 heures,
- 2ème séchage à 105°C pendant 4 jours.

Après broyage au mortier d'agate, les diverses préparations sont examinées par analyses thermiques pondérale et différentielle et par diffraction X, afin de déterminer la température à laquelle il faut chauffer le mélange, pour éliminer complètement les composés ammoniacaux et obtenir comme résidu, le pentoxyde de vanadium exempt d'impuretés.

Afin de faciliter l'interprétation des courbes d'analyse thermique, les mêmes examens sont effectués sur le sel d'ammonium correspondant à l'acide utilisé dans la préparation et sur le mélange synthétique de V_2O_5 et du sel d'ammonium.

I. Préparation à partir d'acide chlorhydrique.

Des différents examens thermiques effectués, il ressort que le produit résultant de la décomposition du métavanadate d'ammonium par l'acide chlorhydrique, présente la même perte de poids et les mêmes

.../...

effets thermiques que le mélange synthétique : $V_2O_5 - NH_4Cl$ (fig.12).

L'analyse thermique pondérale (200°/h) se caractérise par :

- une perte de poids assez faible de 50 à 205°C : 6%,
- une perte de poids plus importante entre 205 et 300°C : 24%,
- puis, une autre perte de poids entre 300 et 420°C : 7,7%.

A 420°C, l'analyse chimique et le diagramme de diffraction X montrent que le solide résiduel est constitué par du V_2O_5 .

Pour le chlorure d'ammonium et le mélange synthétique $V_2O_5 - NH_4Cl$, la perte de poids commence vers 200°C et se termine à 380°C. Il est connu que le chlorure d'ammonium se volatilise, sans fondre, à sec ; en présence d'humidité, une dissociation est à craindre.

Les effets thermiques décelés par analyse thermique différentielle sont sensiblement identiques pour les trois produits, et montrent un pic endothermique très intense se situant entre 280 et 410°C suivant l'origine des préparations. Si les pics observés avec les mélanges $V_2O_5 - NH_4Cl$ sont moins intenses par rapport au chlorure d'ammonium, on doit l'attribuer à la dilution du sel d'ammonium par l'oxyde de vanadium. Entre 400 et 500°C, nous enregistrons pour les mélanges un pic exothermique auquel ne correspond aucune variation de poids.

Après chauffage à 400 et 490°C de la préparation métavanadate acide chlorhydrique, on obtient V_2O_5 assez bien cristallisé et la surface varie de 2,8 à 1,3 m²/g. A 600°C, elle diminue sensiblement : 0,7 m²/g.

2. Préparation à partir d'acide nitrique.

Après séchage, le mélange résultant de l'action de l'acide nitrique sur le métavanadate d'ammonium commence à perdre du poids dès 50°C. A 200°C, la perte de poids s'accélère jusqu'à 270°C. A 400°C, la décomposition est terminée (fig.13).

Par rapport au mélange synthétique et au nitrate d'ammonium, nous remarquons que si la décomposition commence à peu près à la même température pour les trois produits, par contre la réaction se termine :

vers 270°C, pour le produit de la réaction - NH_4VO_3 , HNO_3

vers 295°C, pour le mélange synthétique - $NH_4VO_3 + NH_4NO_3$

vers 300°C, pour le nitrate d'ammonium - NH_4NO_3 .

.../...

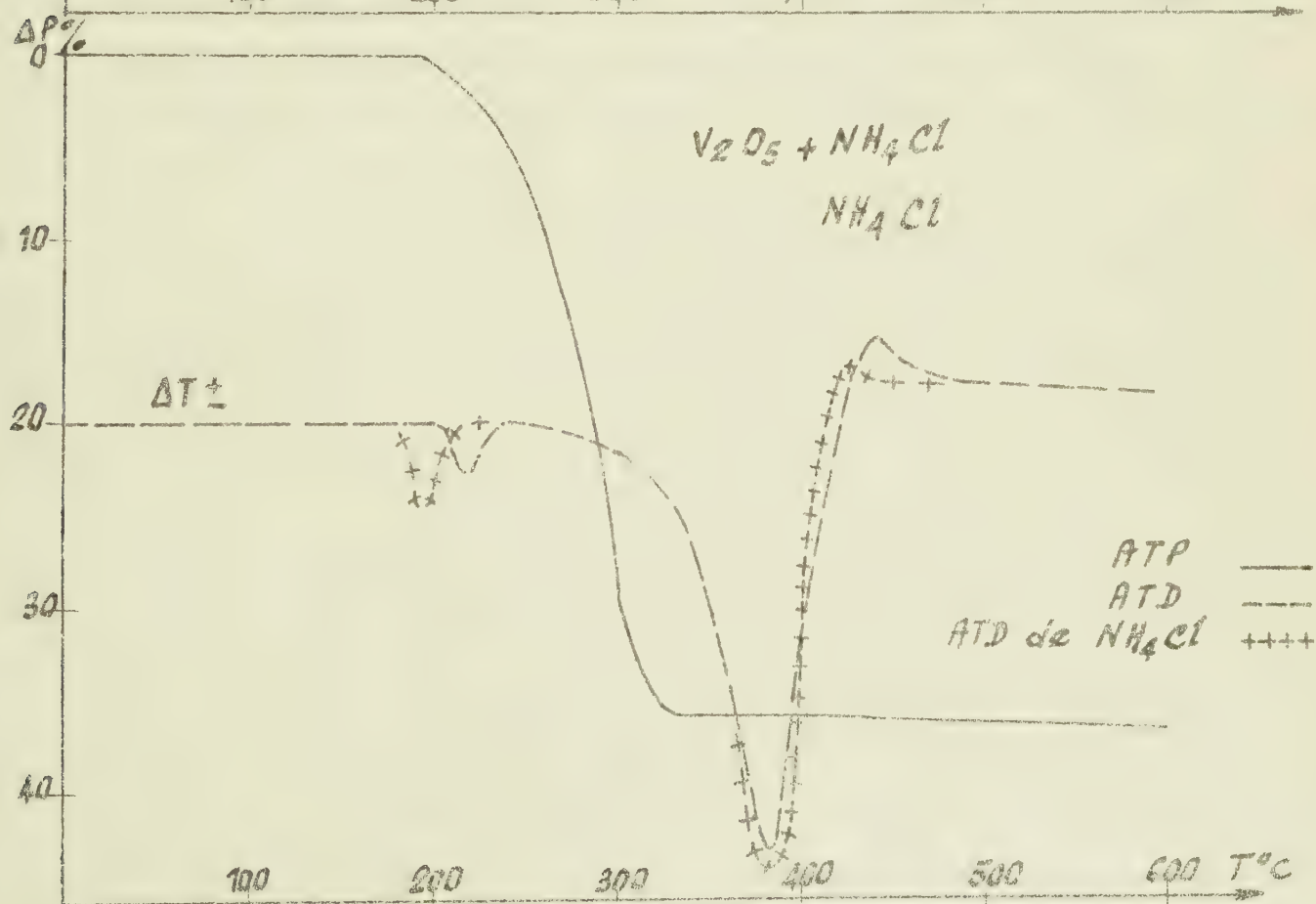
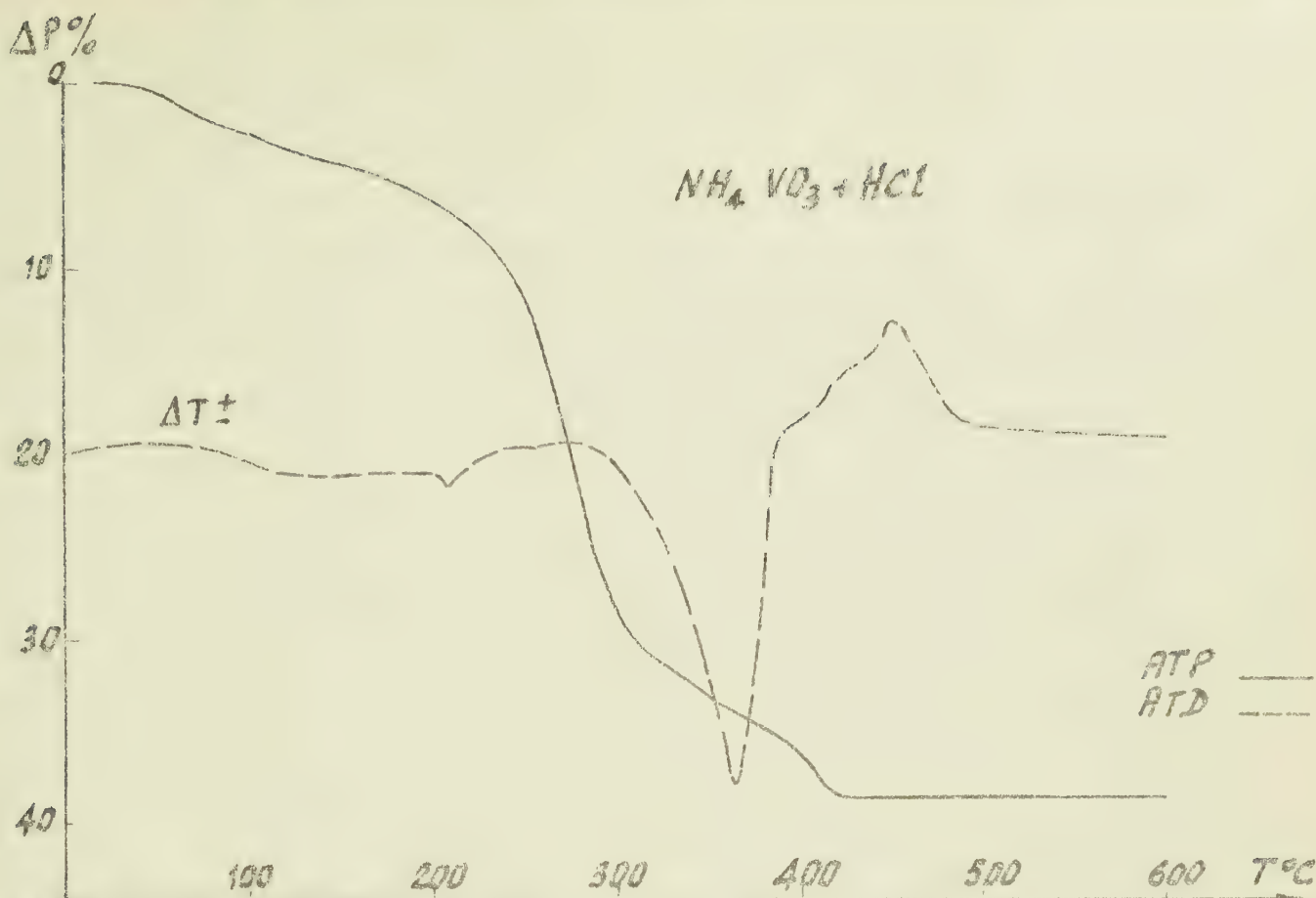


Figure 12 - $NH_4VO_3 + HCl$. ATP. ATD dans l'oxygène

Il a été déjà constaté que divers oxydes accélèrent le phénomène de décomposition du nitrate d'ammonium ⁽²⁷⁾, et le pentoxyde de vanadium paraît exercer cette action.

D'autre part, les courbes d'analyse thermique différentielle se caractérisent par de nombreux effets thermiques. Pour le nitrate d'ammonium, les pics endothermiques entre 50 et 185°C doivent correspondre aux points de transformation des différentes formes du nitrate. Le mélange synthétique - $V_2O_5 + NH_4NO_3$ - donne à peu près les mêmes phénomènes au cours du chauffage, mais présente, à plus haute température, des pics exothermiques que nous retrouvons dans le produit de la réaction métavanadate, acide nitrique. Ce dernier produit possède un autre pic exothermique à 395°C. L'ensemble de ces réactions est assez difficile à interpréter et nous pouvons supposer que la décomposition des mélanges s'effectue suivant plusieurs réactions avec apparition d'oxydes d'azote, d'oxygène.

Afin de préciser la composition de la préparation au cours du traitement thermique à 300 et 400°C, nous avons effectué les diagrammes de poudre et déterminé les surfaces spécifiques sur des échantillons chauffés dans l'air aux mêmes températures. Le tableau III donne le résultat de ces examens.

TABLEAU III

Température de traitement du produit de la réaction métavanadate + HNO_3 (durée : 2 heures)	Résultats		
	Couleur	Examen aux R.X	$S(m^2/g)$
80°C	précipité rouge foncé		
110°C	poudre rouge foncé	amorphe	
300°C	poudre jaune vert	V_2O_5	9,6
400°C	poudre jaune	V_2O_5	
440°C	poudre jaune	V_2O_5	6,0
550°C	poudre rougeâtre		1,2
600°C	poudre rouge	V_2O_5	0,3

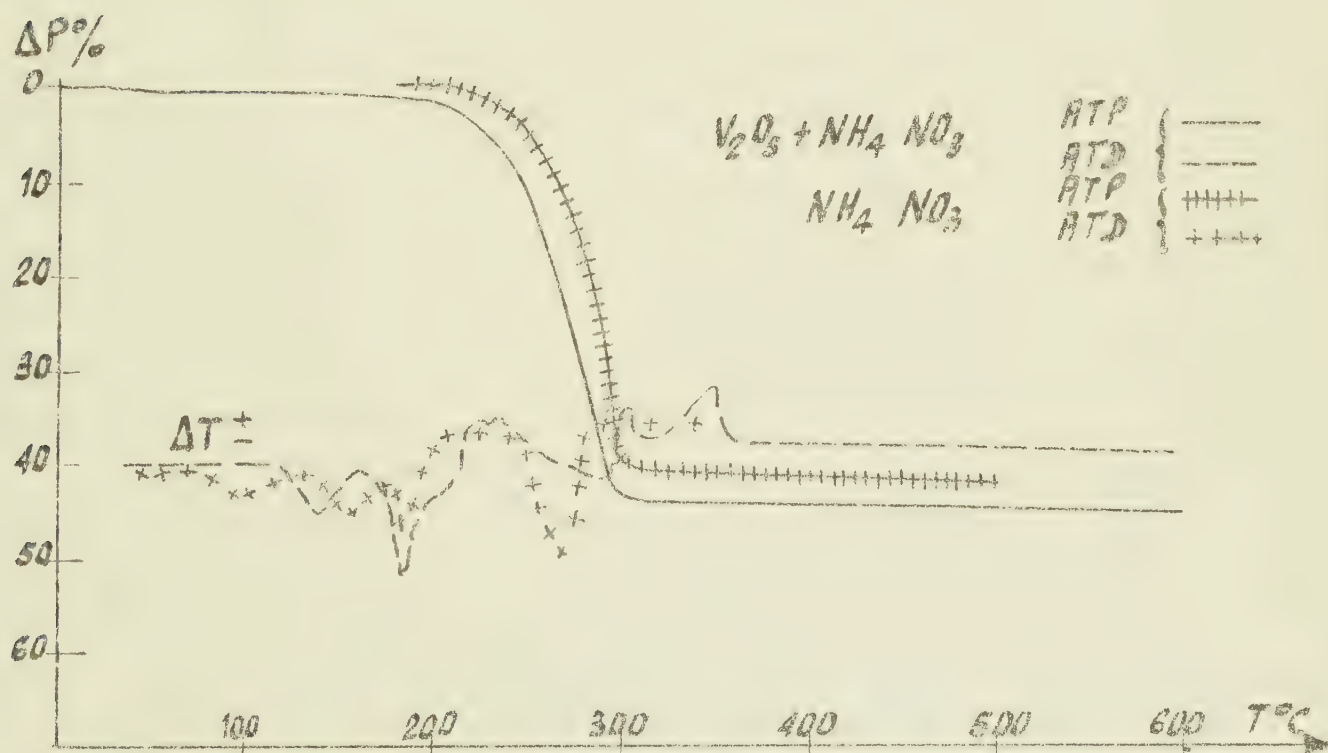
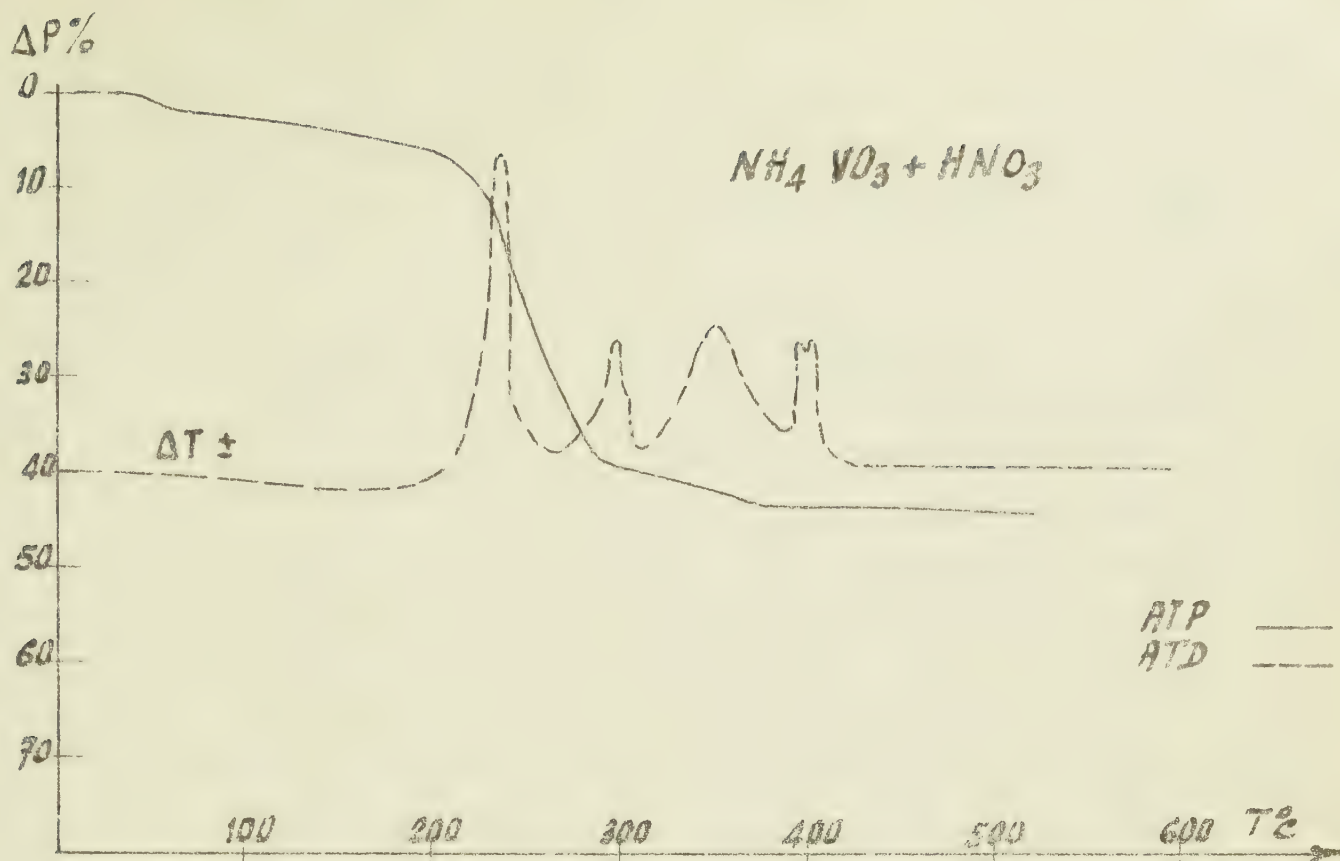


Figure 13. $NH_4VO_3 + HNO_3$ - ATP, ATD dans l'oxygène

Les traitements à 300-400°C donnent des diagrammes de diffraction X correspondant au V_2O_5 . Ils ne permettent pas d'expliquer les pics exothermiques à 395°C, mis en évidence par l'analyse thermique différentielle.

3. Préparation à partir d'acide sulfurique.

D'après la courbe d'analyse thermique pondérale, le produit de la réaction de l'acide sulfurique sur le métavanadate d'ammonium doit être chauffé à 600°C pour que le sulfate d'ammonium soit totalement éliminé. Avec le mélange synthétique, il faut atteindre la même température pour obtenir V_2O_5 . A noter pour la première préparation un pic exothermique très intense à 520-530°C (fig.14).

Par contre, lorsqu'on opère avec le sulfate d'ammonium pur, en l'absence de V_2O_5 , nous constatons que la décomposition s'opère environ 180° plus bas que pour les mélanges.

Dans l'ensemble les courbes d'analyses thermiques sont assez complexes et se caractérisent par de nombreux pics endothermiques et exothermiques.

Le sulfate d'ammonium chauffé, commence à perdre de l'ammoniac en donnant le bisulfate suivant la réaction :



Ensuite, le bisulfate fond vers 140°C et ne se décompose que vers 500°C, avec oxydo-réduction interne et formation de SO_2 et N_2 . D'après les courbes obtenues, l'oxyde de vanadium modifierait l'allure de cette décomposition.

Par traitement à 600°C, le produit de la réaction métavanadate-acide sulfurique donne une poudre jaune, bien cristallisée à l'état de V_2O_5 . La surface spécifique de l'oxyde est de $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Préparation à partir d'acide acétique.

Par action de l'acide acétique dilué sur le métavanadate d'ammonium, on obtient un produit gélatineux rouge. Après séchage à 105°C, l'analyse thermique pondérale montre une légère perte de poids entre 100 et 170°C, puis une décomposition rapide entre 175 et 330°C, avec

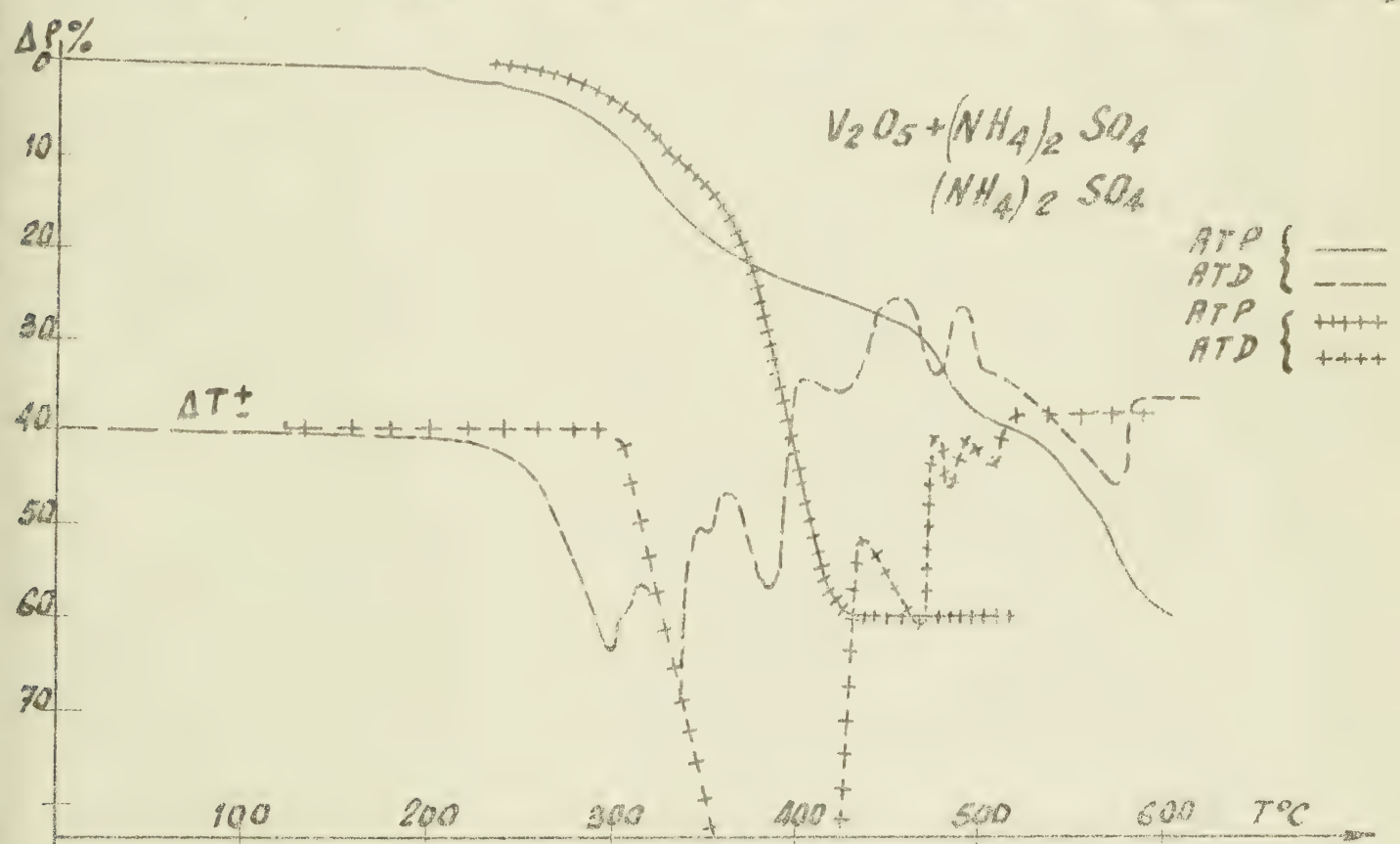
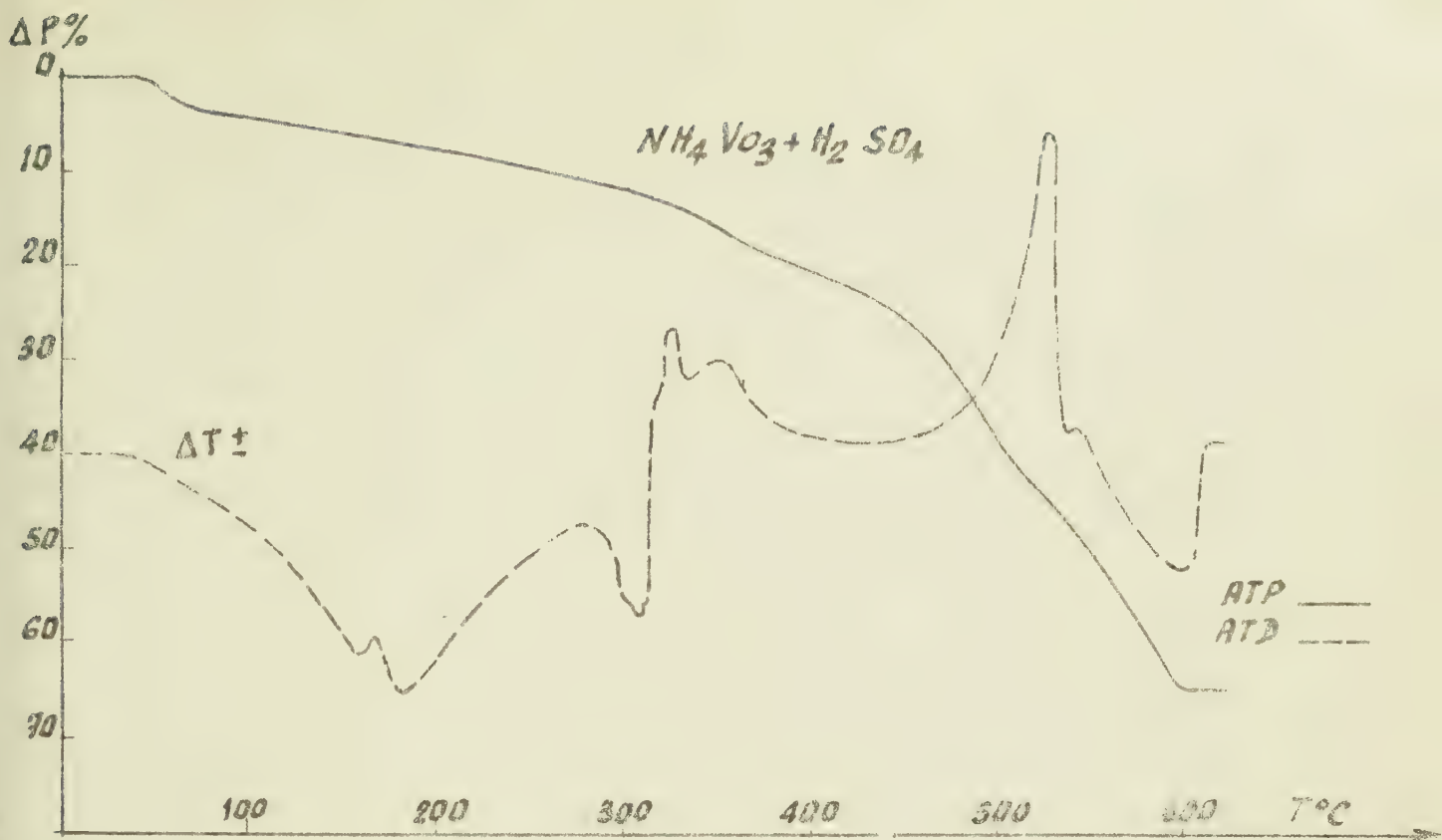


Figure 14. $NH_4VO_3 + H_2SO_4$ - ATP et ATD dans l'oxygène

cependant un ralentissement de la réaction entre 240 et 300°C. La réaction s'effectuerait donc en deux stades. Nous en trouvons une confirmation, mais avec un décalage de température, dans les pertes de poids avec le mélange synthétique $V_2O_5 + NH_4CH_3CO_2$. La décomposition commence à la température ambiante et se termine vers 350°C avec un palier se situant entre 100-150°C (fig.15).

Le départ initial d'ammoniac serait suivi de celui d'un produit acide et, à température plus élevée, il apparaîtrait de l'acétamide, produit de la déshydratation de l'acétate d'ammonium :



Si nous comparons ces résultats avec la courbe de perte de poids de l'acétate d'ammonium, nous constatons que pour ce sel pur, la perte de poids est totale à 160°C. A noter en outre un léger point d'inflexion dans la courbe, vers 135°C, qui semblerait correspondre au changement de pente entre 240 et 360°C de la courbe thermogravimétrique du produit de la réaction métavanadate - acide acétique.

Ces décompositions s'accompagnent de deux pics endothermiques avec décalage de température suivant l'origine des substances. Pour la préparation à partir de métavanadate, nous remarquons en outre un pic exothermique très intense vers 400°C. Il ne correspond à aucune variation de poids.

Les examens par diffraction X et les mesures des surfaces spécifiques ont permis de préciser les caractéristiques des produits résultant de la calcination de la préparation métavanadate-acide acétique (tableau IV).

.../...

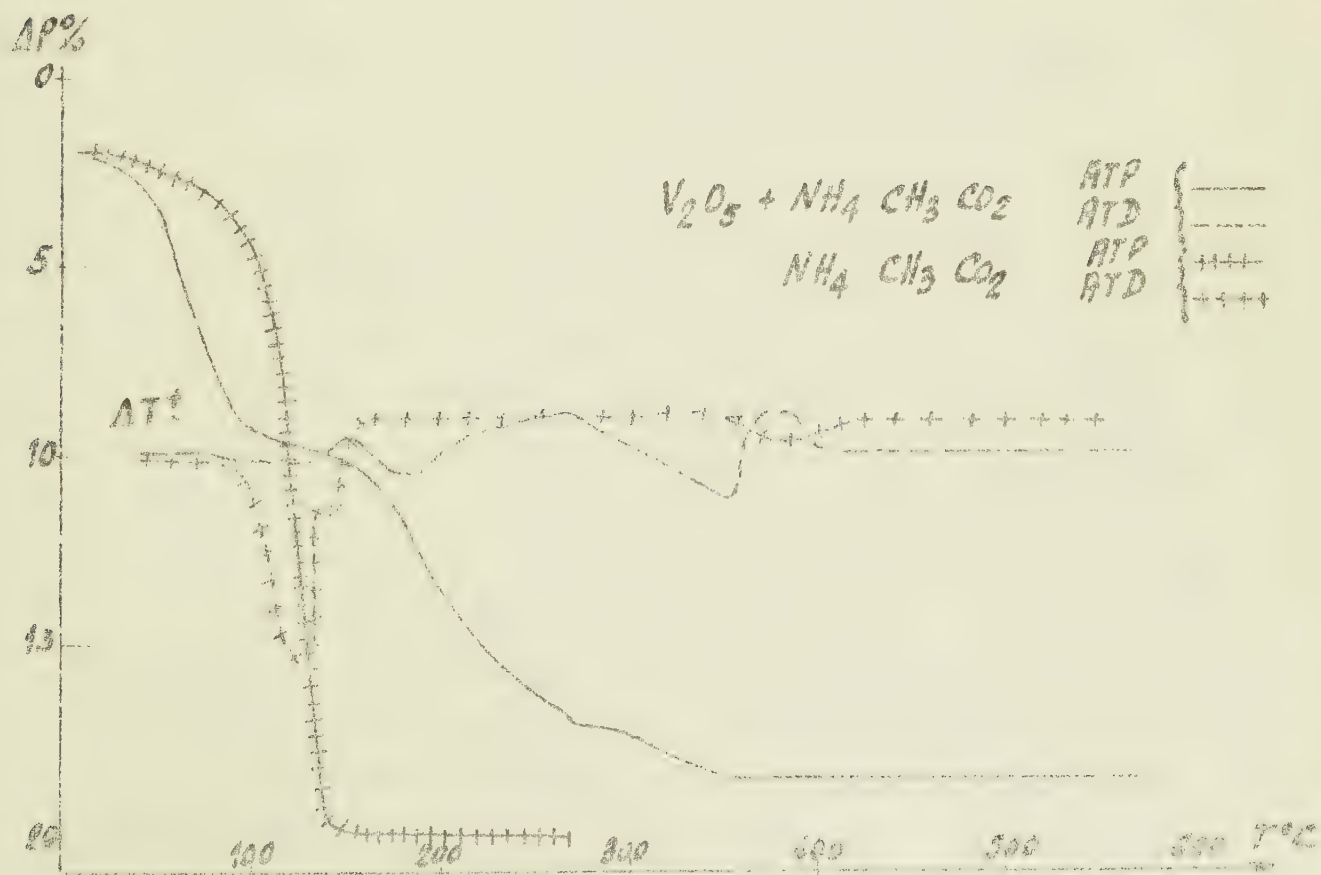
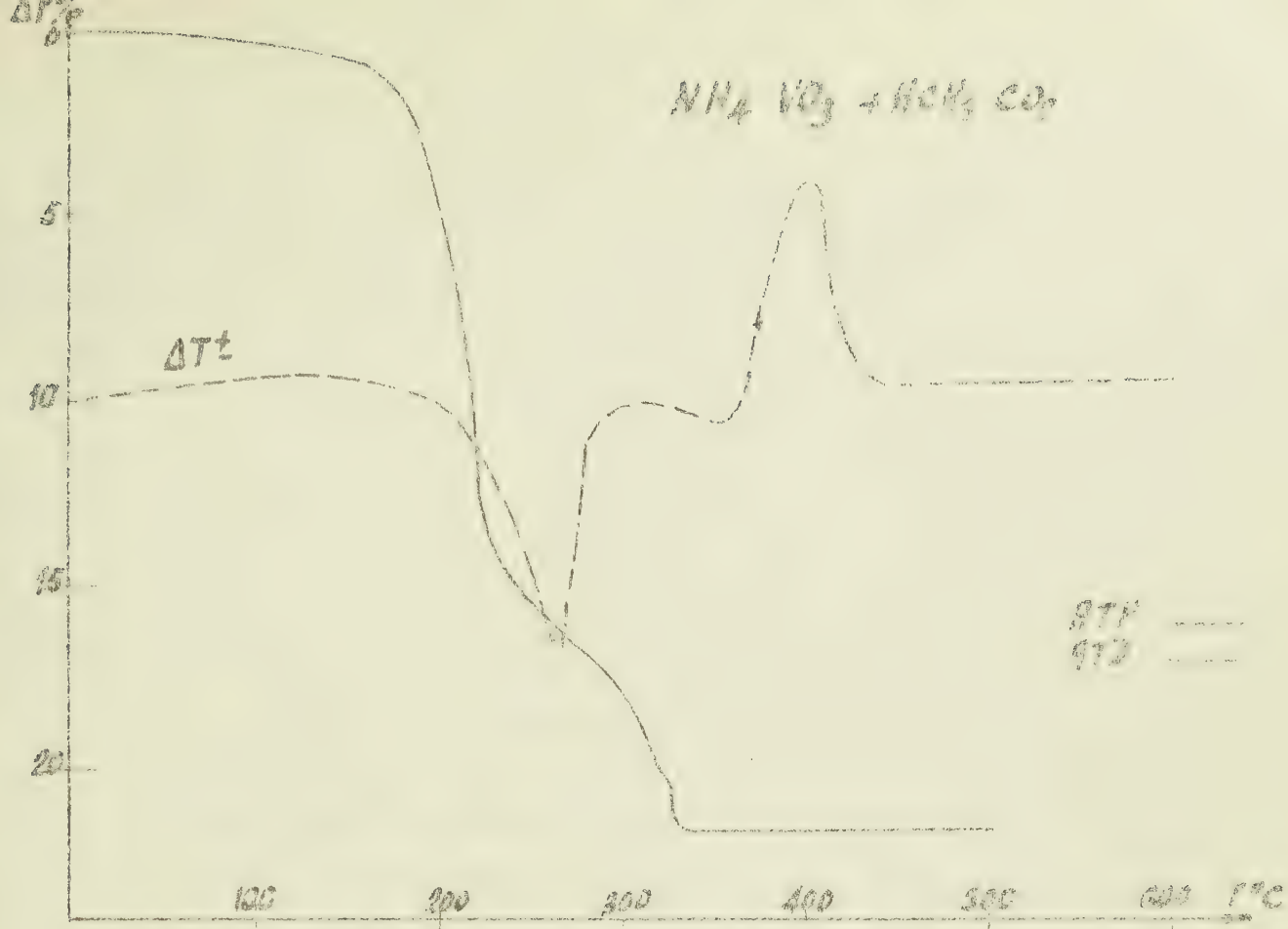


Figure 15. $NH_4 VO_3 + HCH_3 CO_2$. ATP. ATD dans l'oxygène

TABLEAU IV

Température de traitement du produit de la réaction métavanadate + HCH_3CO_2 (durée : 2 heures)	Résultats		
	Couleur	Examen aux R.X.	S (m^2/g)
110°C	rouge	amorphe	
340°C	noir		16,0
440°C	jaune	V_2O_5	7,2
550°C	rouge	V_2O_5	0,7

L'oxyde de vanadium obtenu en présence d'acétate d'ammonium présente une surface spécifique plus élevée que celles des autres préparations à partir des acides minéraux : HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Toutefois, une élévation de température au-delà de 440°C entraîne une diminution importante de cette surface : $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

II. PREPARATION DE V_2O_5 A PARTIR DE SOLUTION COLLOIDALE.

La méthode utilisée pour la préparation d'une solution colloïdale d'anhydride vanadique consiste à verser lentement l'oxyde en fusion dans de l'eau distillée ⁽²⁸⁾. Une violente agitation permet d'obtenir une assez bonne dispersion de l'oxyde fondu dans la solution.

Suivant les quantités de V_2O_5 utilisées, il est possible de préparer des sols plus ou moins visqueux, de couleur rouge sang. Par exemple :

20g de V_2O_5 fondu, dans 1 litre d'eau distillée donnent un sol contenant $1,75\text{g/litre}$ de V_2O_5 ,
alors que 50g de V_2O_5 fondu, donnent un sol à 5g/litre .
Mais ce dernier sol n'est pas stable et floccule assez vite.

La composition chimique et l'état d'organisation de l'anhydride vanadique colloïdal sont encore discutés. D'après les examens au microscope électronique, les micelles du sol affectent la forme de bâtonnets rigides $1500 \times 100 \times 50 \text{ Å}$ ⁽²⁹⁾ et $150 \times 20 \times 10 \text{ Å}$.

Etant donné la division extrêmement poussée de V_2O_5 , il semblait intéressant d'utiliser les sols pour obtenir un oxyde de grande surface spécifique. En utilisant les traitements par atomisation ou par lyophilisation, nous pensions conserver en partie les caractéristiques dimensionnelles des micelles.

1. Traitement par atomisation.

Les essais s'effectuent sur la solution colloïdale à 1,75g/l de V_2O_5 traitée dans un atomiseur semi-industriel. (Niro Atomiser Copenhagen). La solution est atomisée dans un courant d'air sec à 200-225°C. Les gaz sortent de l'appareil à 75-80°C. L'oxyde se dépose sous la forme d'une poudre brune foncée.

D'après les courbes d'analyse thermique, la déshydratation a lieu en deux étapes : 90-200°C et 200-300°C. La perte de poids à 300°C, de 9,8%, correspond sensiblement au départ d'une molécule d'eau (fig.16).

Après traitement thermique dans l'air à 300°C, l'oxyde atomisé présente une surface de 4 m²/g. A 450°C, la surface diminue : 2,5 m²/g. Sous l'effet de la température dans l'atomiseur, il y a probablement coagulation du sol, ce qui explique un frittage ultérieur de l'oxyde lorsqu'il est porté ensuite à 300°C.

2. Traitement par lyophilisation.

La lyophilisation permet de déshydrater une substance tout en lui conservant sa structure. Cette technique s'applique, en particulier, aux produits organiques qui ne résistent pas au chauffage, même modéré.

L'opération consiste à refroidir la substance à basse température, -10, -20°C. Au cours de cette opération, l'eau libre cristallise sous la forme de glace. Puis la substance est placée à l'intérieur d'une enceinte où l'on peut faire le vide (0, 1-2 mm Hg). Un chauffage ménagé permet de sublimer la glace. Chaque cristal de glace laisse un vide et le produit congelé se déshydrate progressivement sans changer de forme.

Ce traitement, effectué dans un appareillage en verre, sur une solution colloïdale de V_2O_5 , amène à la formation d'un produit rouge

.../...

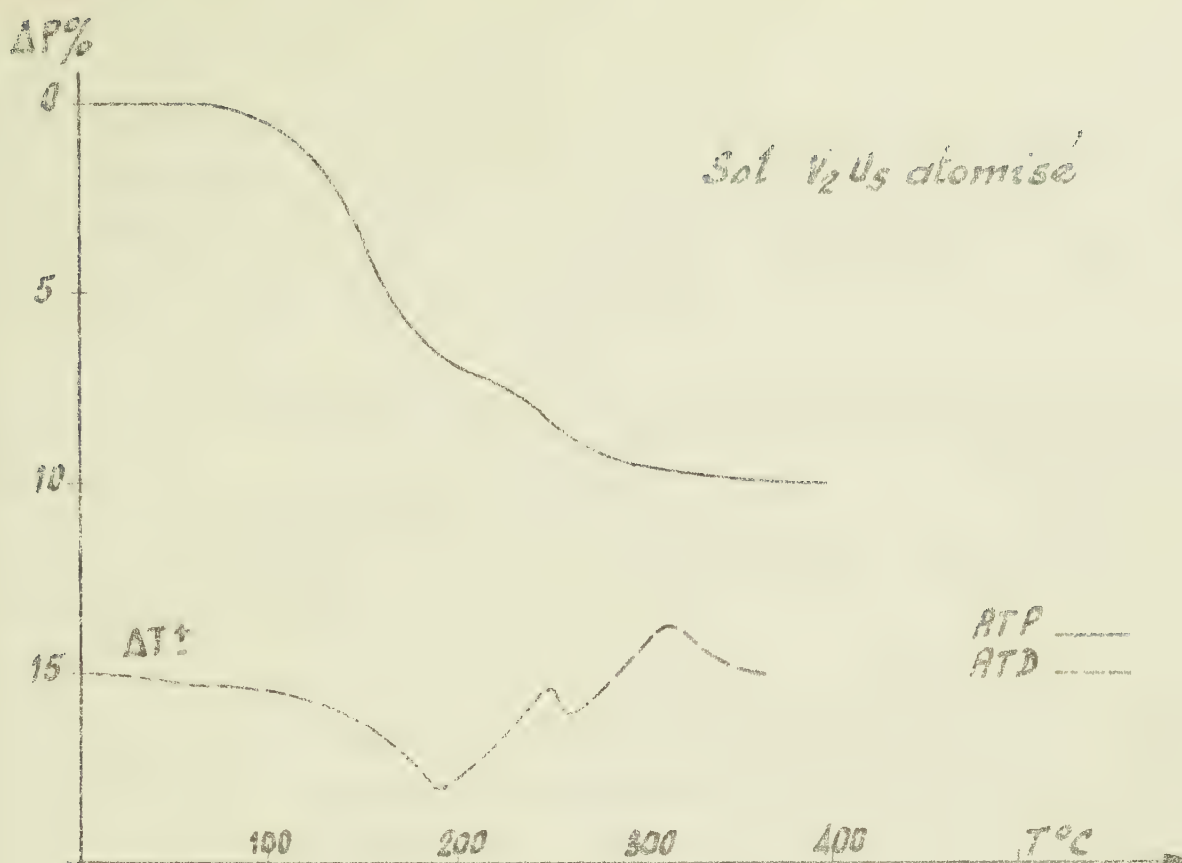


Figure 16. Sol V_2O_5 atomisé

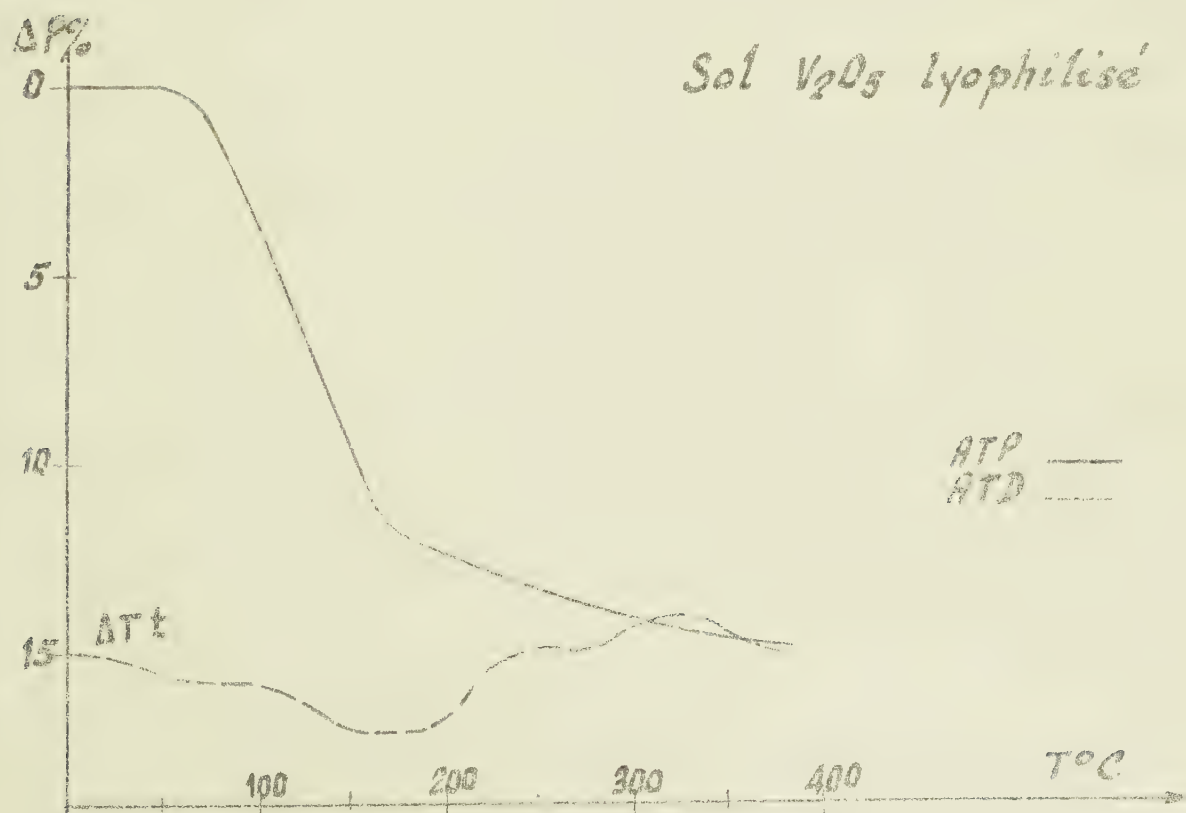


Figure 17. Sol V_2O_5 lyophilisé

aggloméré, qui renferme encore 14,5% d'eau. La déshydratation est complète à 300°C (fig.17). La surface spécifique de l'oxyde lyophilisé, après traitement thermique dans l'air à 300°C, est inférieure à la surface de l'oxyde obtenu par atomisation : $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

III. DECOMPOSITION THERMIQUE DE COMPOSES DU VANADIUM.

I. Métavanadate d'ammonium.

La décomposition thermique du métavanadate d'ammonium est un phénomène assez complexe.

De récentes études ^(26,30) ont montré en effet qu'elle s'effectue en passant par l'intermédiaire du bivanadate et du trivanadate d'ammonium. TRAU ⁽³¹⁾, en opérant dans des conditions déterminées, a observé le début d'un palier correspondant à une perte égale à la moitié de la transformation complète en V_2O_5 , ce qu'il a interprété par la formation du bivanadate, selon la réaction :



Les deux produits intermédiaires ont été isolés et identifiés par leur diagramme de rayons X.

D'après la courbe d'analyse thermique pondérale effectuée dans l'air, la décomposition s'effectue en deux stades :

- de 190 à 220°C, perte de poids de 11%,
- de 220 à 300°C, perte de poids de 15%,

A 320°C, la perte de poids correspond à la décomposition complète du métavanadate en V_2O_5 (fig.18). Après chauffage dans l'air à 400°C, l'oxyde est constitué par du V_2O_5 bien cristallisé ayant une surface de $3-4 \text{ m}^2/\text{g}$. A 500 et 600°C, la surface diminue ; elle est respectivement de 1,1 et $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Oxalate de vanadyle.

D'après les courbes d'analyse thermique, la décomposition de l'oxalate de vanadyle s'opère en deux étapes, l'une entre 50 et 200°C,

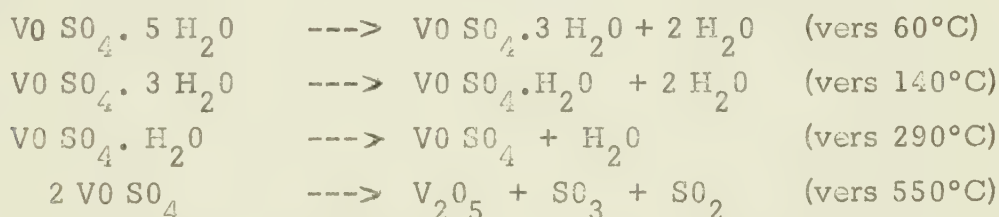
.../...

l'autre de 270 à 400°C. A 400°C, la perte de poids est terminée et le résidu du traitement thermique est constitué par du V_2O_5 , bien cristallisé (fig.19). A 420°C, nous relevons sur la courbe d'analyse thermique différentielle, un pic exothermique.

La surface spécifique du produit chauffé dans l'air à 400°C est de $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$; elle se rapproche de celle de l'oxyde obtenu par décomposition thermique du mélange métavanadate-acide acétique. A plus haute température, nous constatons également une diminution de la surface spécifique $2 \text{ m}^2/\text{g}$ à 500°C et $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ à 600°C.

3. Sulfate de vanadyle.

Le sulfate de vanadyle cristallisé à la température ambiante est le plus souvent un mélange de penta- et de trihydrate. Par chauffage dans l'air, la courbe d'analyse thermique permet de repérer le passage aux degrés inférieurs d'hydratation, puis la décomposition du sulfate suivant les réactions (32), (fig.6) :



Le phénomène s'accompagne de changement de couleur de la poudre qui passe du bleu au vert, puis au jaune brun pour l'oxyde.

Le V_2O_5 obtenu à la température de 600°C, après décomposition du sulfate de vanadyle, a une faible surface spécifique : $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ comparable à celle de l'oxyde fondu à 700°C, puis pulvérisé ($1,5 \text{ m}^2/\text{g}$). La température influe donc fortement sur l'état de division du pentoxyde.

IV. CONCLUSION.

Les expériences résumées ci-dessus ont permis de préciser l'influence du mode de préparation sur la surface spécifique de l'anhydride vanadique. Elles ont, en outre, mis en évidence l'évolution de la texture de ce composé dans un domaine de température (350-600°C) correspondant

.../...

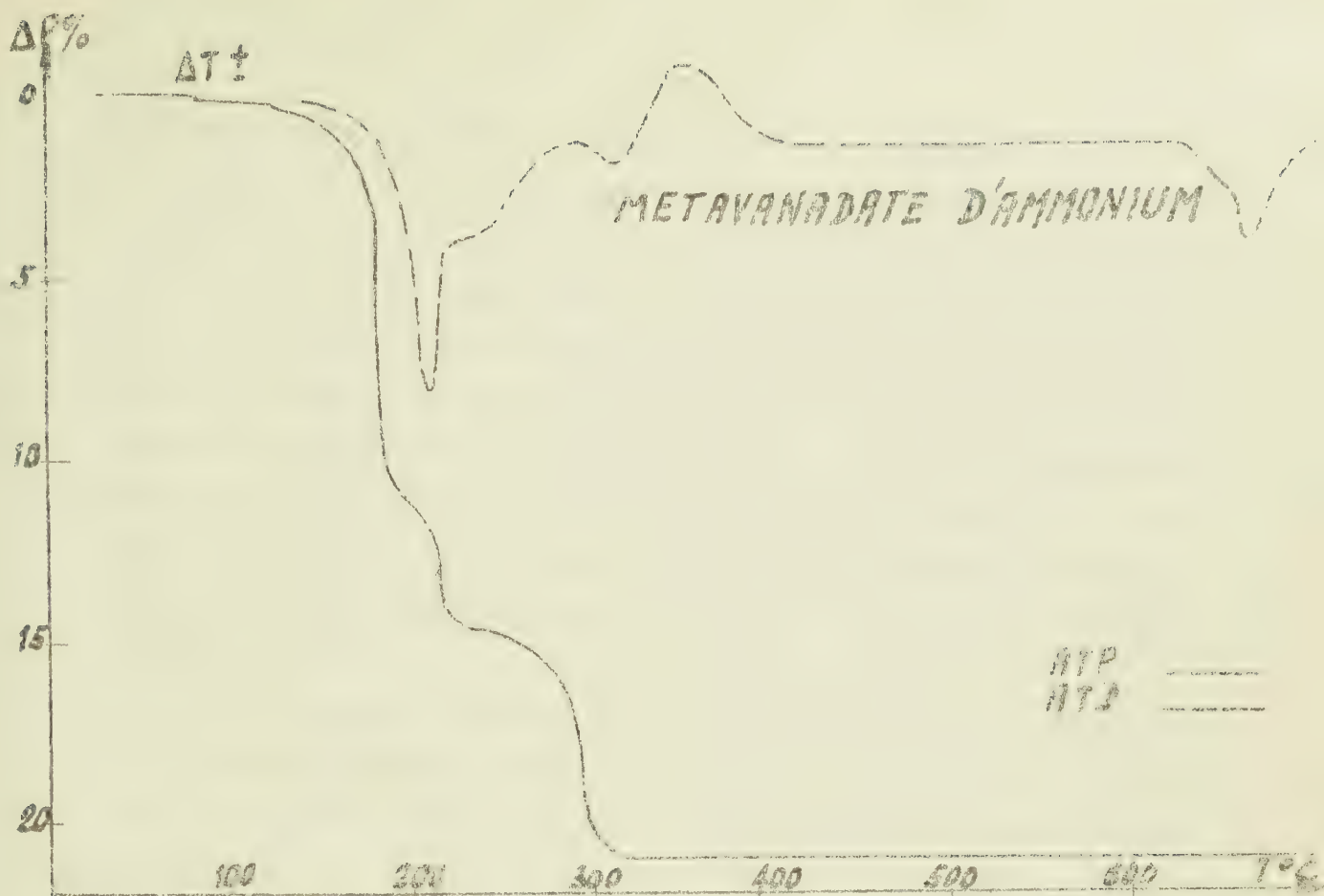


Figure 18. ATP. ATD. dans l'oxygène

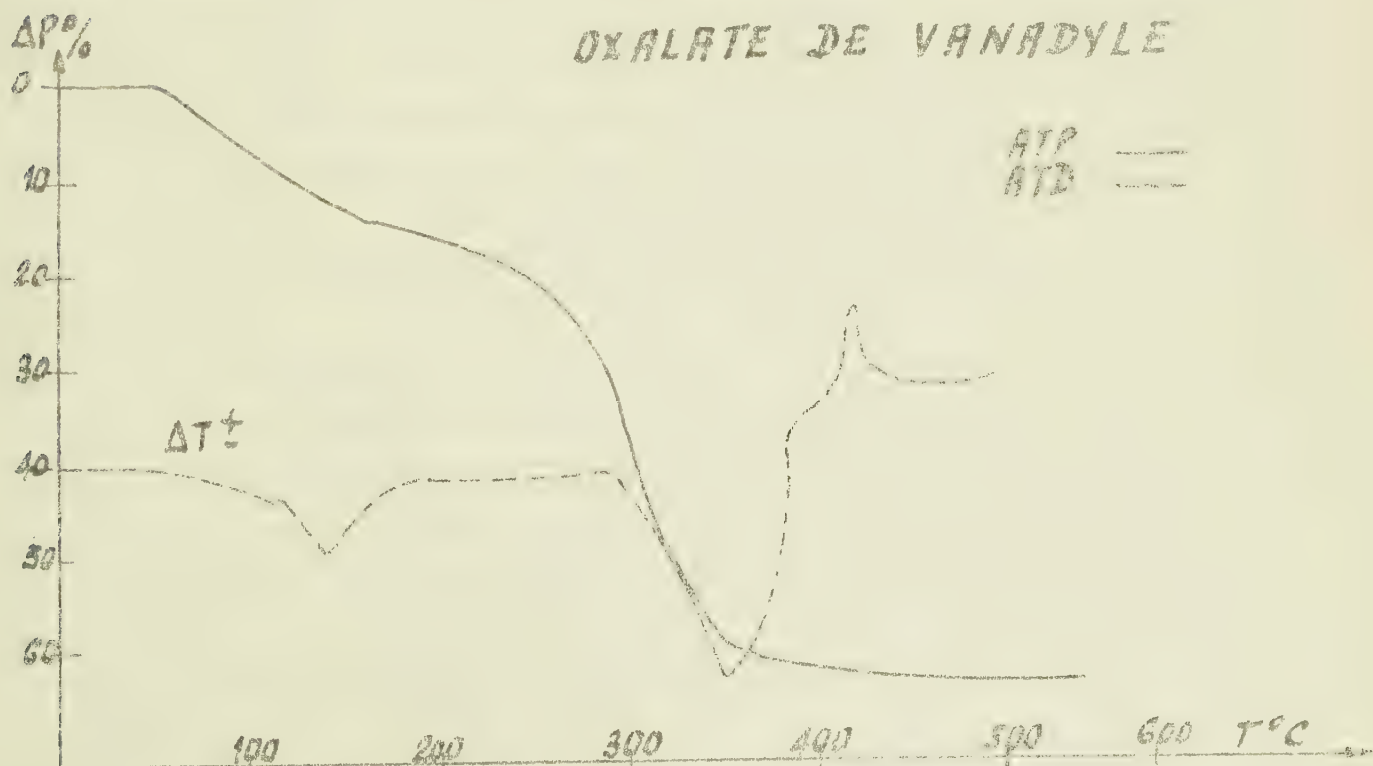


Figure 19. ATP. ATD. dans l'oxygène

aux conditions de la catalyse d'oxydation du gaz sulfureux.

Les méthodes mises en oeuvre ont permis de définir les conditions du traitement thermique dans l'air, des diverses matières premières, pour obtenir V_2O_5 . D'autre part, l'analyse thermique différentielle a montré sur un certain nombre de préparations à partir de métavanadate d'ammonium et d'acides chlorhydrique, nitrique et acétique, un phénomène exothermique intense se situant entre 395 et 440°C. D'après nos examens radiocristallographiques, cet effet thermique ne semble pas correspondre à un changement de structure de V_2O_5 et ne paraît pas avoir de rapport avec les différentes variétés de V_2O_5 décrites par DITTE ⁽³³⁾ ou avec les observations de MURPHY ⁽³⁴⁾.

Les traitements thermiques dans l'air des différentes préparations de pentoxyde de vanadium permettent de définir trois domaines de température conduisant à des solides ayant des surfaces spécifiques nettement différentes :

1°) $\underline{300 \leq T < 400^\circ\text{C}}$:

A partir des mélanges de métavanadate et d'acide, il est possible d'obtenir un oxyde de surface spécifique beaucoup plus développée que celle des oxydes courants : V_2O_5 R.P ($2,1 \text{ m}^2/\text{g}$) ou V_2O_5 provenant de la décomposition thermique du métavanadate d'ammonium :

V_2O_5 (métavanadate d'ammonium - acide acétique)	$S \text{ m}^2/\text{g} = 16$
V_2O_5 (métavanadate d'ammonium - acide nitrique)	$S \text{ m}^2/\text{g} = 9,6.$

2°) $\underline{400 \leq T < 450^\circ\text{C}}$:

Les surfaces diminuent, mais de manière limitée :

V_2O_5 (métavanadate d'ammonium - acide acétique)	$S \text{ m}^2/\text{g} = 7,1$
V_2O_5 (décomposition de l'oxalate de vanadyle)	$S \text{ m}^2/\text{g} = 6,9$
V_2O_5 (métavanadate d'ammonium - acide nitrique)	$S \text{ m}^2/\text{g} = 6$

.../...

3°) - $T > 450^{\circ}\text{C}$:

Les oxydes répondant à la formule V_2O_5 ont tendance à fritter et leur surface spécifique se rapproche de celle de V_2O_5 R.P., traité à 500°C dans l'oxygène ($0,5 \text{ m}^2/\text{g}$) ou de celle de V_2O_5 fondu ($0,15 \text{ m}^2/\text{g}$). Ce phénomène se manifeste surtout à partir de 500°C .

Il ressort de ces résultats que V_2O_5 a une tendance particulièrement grande à fritter. Ce phénomène de densification du solide se retrouve d'ailleurs avec d'autres oxydes comme NiO ⁽³⁵⁾ et Fe_2O_3 ⁽³⁶⁾.

Cela n'est pas surprenant car le phénomène de frittage est d'autant plus aisé que l'oxyde métallique présente un point de fusion plus bas, et V_2O_5 fond à 685°C .

D'autres préparations de V_2O_5 pourraient bien entendu être envisagées, comme par exemple la décomposition thermique de chlorures volatils, s'inspirant des travaux effectués dans un réacteur à flamme sur les oxydes d'alumine et de titane ⁽³⁷⁾. Mais il est probable que, quel que soit le mode d'obtention de l'oxyde, le phénomène de frittage thermique demeure prépondérant et permette difficilement d'obtenir un oxyde de vanadium de plus grande surface spécifique, aux températures utilisées habituellement dans les réactions catalytiques d'oxydation.

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRIQUES DU PENTOXYDE DE VANADIUM

I. - GENERALITES

L'influence des imperfections structurales des solides sur les réactions chimiques a fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine de la catalyse hétérogène. Parmi les catalyseurs figurent de nombreux oxydes qui sont des semiconducteurs susceptibles de posséder des défauts. Parmi ces défauts, nous rappellerons brièvement les plus intéressants :

- les lacunes, généralement cationiques. L'oxyde de nickel (NiO) et l'oxyde cuivreux (Cu_2O) peuvent renfermer un excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie et il en résulte une semiconductibilité du type P.

- les insertions: l'oxyde de zinc, préparé dans certaines conditions, contient un léger excès de zinc occupant des positions dites interstitielles du réseau. ZnO est un semiconducteur du type N.

- les substitutions cationiques par des cations hétérovalents. Ce type de défaut permet d'obtenir des semiconducteurs dopés, à valence contrôlée, des types P et N.

Ces défauts influent sur la structure électronique du solide et peuvent modifier les propriétés d'adsorption et, par suite, les propriétés catalytiques.

La théorie de la chimisorption ^(38,39) par transfert d'électrons entre l'adsorbant et le constituant adsorbé, suppose que lors de l'adsorption, le corps adsorbé se comporte soit comme un accepteur, soit comme un donneur d'électrons, et le réseau cristallin du catalyseur se comporte comme donneur ou accepteur d'électrons. Il existe plusieurs possibilités d'échanges et il se formera suivant la nature des produits entrant en réaction, des liaisons d'hétérovalence ou des liaisons de covalence ; chacun de ces cas

.../...

pouvant être distingué expérimentalement, en étudiant les variations que la chimisorption entraîne.

L'étude de la conductibilité σ du solide en fonction de la température, donne la densité des défauts et permet de déterminer l'énergie d'activation de conduction.

Par exemple, dans la décomposition de l'oxyde nitreux N_2O sur un semiconducteur du type N (ZnO), les électrons nécessaires à la chimisorption des atomes d'oxygène sont ceux rendus disponibles par l'écart à la stœchiométrie. Avec un semiconducteur du type P (NiO), ces électrons doivent être enlevés à des ions Ni^{2+} . Ce mécanisme est confirmé dans une certaine mesure par l'emploi d'oxyde de nickel contenant un millième de Li_2O . La vitesse devient plus grande et l'énergie d'activation s'abaisse de 32 à 16 kcal. Comme l'a fait observer PRETTRE ⁽⁴⁰⁾, cette vitesse passe par un maximum quand on incorpore des doses plus fortes de Li_2O .

La variation parallèle de la conductivité et de l'activité dépend, en théorie, de la réaction et du genre de semiconducteur P ou N. De plus, des phénomènes dus à l'effet des impuretés dans le catalyseur pour une réaction donnée, peuvent se manifester comme négatifs ou positifs suivant leur concentration. WOLKENSTEIN ⁽⁵⁾ en donne de nombreux exemples et remarque que, bien souvent, l'activité n'est pas une fonction simple de la quantité d'impuretés que le catalyseur contient.

Différents essais de dopage ont fait l'objet d'études sur les oxydes des métaux de transition. Les phénomènes sont plus compliqués, car on n'opère plus sur des monocristaux, mais le plus souvent sur des systèmes polycristallins sous forme de poudre.

STONE ⁽⁴¹⁾ et WOLKENSTEIN ⁽⁵⁾ donnent un résumé des phénomènes d'adsorption et de catalyse sur les oxydes dopés. La plupart des études se rapportent aux oxydes ZnO et NiO . En particulier, l'oxyde de nickel dopé par différents cations (Li^+ , Cr^{3+} ...) a retenu l'attention de nombreux chercheurs dans l'oxydation de l'oxyde de carbone. ARGHIROPOULOS ⁽¹⁴⁾ étudie la conductivité de l'oxyde de zinc pur contenant des ions mono- ou trivalents, en présence des réactifs de la réaction d'hydrogénation de l'éthylène.

.../...

Il ressort des résultats obtenus par ces différents auteurs que le dopage confère aux oxydes des propriétés nouvelles. Des corrélations, par exemple entre la conductivité spécifique (ou la variation de conductivité au cours de la réaction) et l'activité catalytique, existent.

Suivant la composition de l'oxyde et la réaction envisagée, la conductivité spécifique et l'activité peuvent varier dans le même sens⁽⁴²⁾ ou en sens contraire⁽⁴³⁾.

Au cours de la réaction catalytique, la variation de conductivité peut être due à différentes causes, entre autres :

- l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur,
- le changement de composition chimique du catalyseur, le frittage sous l'effet de la température.

I.- Propriétés électriques du pentoxyde de vanadium :

Avant d'envisager le dopage du pentoxyde de vanadium par certains ions, il paraît important de rappeler les principales propriétés électriques de V_2O_5 .

La littérature contient un certain nombre d'études sur les propriétés électriques de V_2O_5 à l'état de monocristal ou de poudre.^(44,45,46)

Le pentoxyde de vanadium est un semiconducteur du type N. MORIN⁽⁴⁷⁾ a proposé un diagramme de niveaux d'énergie. De nombreuses expériences montrent que la conductivité de l'oxyde, sous forme de poudre dont les grains sont constitués d'agrégats de nombreuses cristallites, est déterminée principalement par la résistance entre grains. C'est pourquoi CLARK & BERETS⁽⁴⁸⁾ étudient les propriétés électriques de films de V_2O_5 déposés sur du quartz. Ils utilisent des mesures en haute fréquence pour limiter les effets de ponts intergranulaires.

BUTLER⁽⁴⁹⁾ confirme les propriétés semiconductrices de V_2O_5 et n'observe aucun changement de pente de la courbe du logarithme de cette conductivité en fonction de $1/T$, montrant ainsi qu'il n'y a pas de modification dans la nature des défauts responsables de la semiconductivité aux températures de la catalyse de l'oxydation de l'anhydride sulfureux (400-600°C). Il a étudié, en particulier, les variations de la résistance en

.../...

fonction de la pression partielle en oxygène à différentes températures. A partir d'un millimètre jusqu'à la pression atmosphérique, la résistance croît avec la pression d'oxygène pour des essais isothermes effectués entre 242 et 590°C. Les oxydes, pour lesquels la conductivité décroît quand la quantité d'oxygène croît, sont appelés semiconducteurs de réduction et confirment le type N du pentoxyde de vanadium.

En vue d'étudier l'influence du facteur électronique sur les propriétés catalytiques du V_2O_5 dans la réaction de déshydratation de l'acide formique, GERVAIS ⁽²⁶⁾ prépare par fusion, des oxydes dopés à partir des mélanges V_2O_5 et TiO_2 ou MoO_3 (fractions molaires de 1 et 3%. L'étude montre en particulier qu'il n'y a pas de loi simple reliant la résistance électrique des échantillons à leurs propriétés catalytiques. De plus, à partir de 250-300°C, il y a réduction des ions V^{5+} en V^{3+} , par l'acide formique.

Dans un récent article, TIKKANEN ⁽⁵⁰⁾ signale très succinctement que des ions lithium et des ions tungstène, ajoutés à l'oxyde de vanadium, affectent l'activité catalytique de ce dernier dans la réaction d'oxydation du gaz sulfureux.

Il semblerait donc intéressant d'envisager une étude plus approfondie du pentoxyde de vanadium comme catalyseur d'oxydation de l'anhydride sulfureux, en essayant de trouver des corrélations entre les propriétés électriques, thermiques et l'activité catalytique d'oxydes dopés.

II.- Création de défauts de réseau dans le pentoxyde de vanadium par introduction d'ions étrangers :

Les exemples suivants illustrent très schématiquement comment des défauts de réseau peuvent se produire dans les oxydes semiconducteurs du type V_2O_5 par addition d'impuretés : oxyde de titane (TiO_2) et oxyde de tungstène (WO_3).

Ti^{4+} , rayon de l'ion : 0,68 Å [°] (51)

W^{6+} , rayon de l'ion : 0,59 Å [°] (52)

V^{5+} , rayon de l'ion : 0,59 Å [°] (51)

.../...

Les atomes de vanadium, dans le réseau du pentoxyde, ont la valence 5. Quand un atome de tungstène remplace un atome de vanadium dans le réseau, il y a un électron de valence en plus, puisque dans W_2O_5 , le tungstène a six électrons de valence. Cet électron n'est pas localisé et, sous l'action d'un champ électrique, il peut migrer à travers le réseau de l'oxyde de vanadium comme un porteur de courant. La neutralité électrique du cristal est maintenue parce que l'excès de charge positive sur l'atome du tungstène neutralise l'excès d'électron qui a été ajouté au cristal. Le résultat est que le tungstène contribue à la conduction par électrons dans le solide (fig.20).

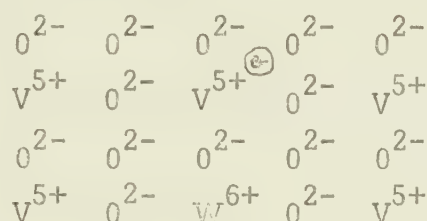


Figure 20 - $V_2O_5 + W^{6+}$ ($\odot e^-$: électron délocalisé).

Par contre, quand un atome de titane se substitue dans le réseau du pentoxyde de vanadium, l'oxyde de TiO_2 amène seulement quatre électrons de valence. Le cinquième électron nécessaire à l'équilibre de valence du cristal, est accepté par un atome de vanadium du réseau, formant ainsi un trou positif dans le solide. Dans ce cas, la conduction électrique s'opère par le mouvement de ces trous positifs (fig.21).

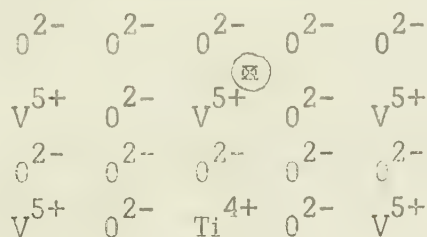


Figure 21 - $V_2O_5 + Ti^{4+}$ ($\odot \square$: trou positif délocalisé).

.../...

II- PROPRIETES ELECTRIQUES DU PENTOXYDE DE VANADIUM PUR ET DOPE PAR LES IONS Ti^{4+} et W^{6+} .

Des essais préliminaires ont consisté à mesurer la résistance électrique de V_2O_5 dans l'oxygène au cours du chauffage, de la température ambiante jusqu'à $560^\circ C$, de manière à montrer l'influence des ad-
ditions sur les propriétés électriques de l'oxyde.

Les mesures électriques s'effectuent sur les oxydes préparés par fusion, puis réduits à l'état de poudre, et sont réalisées dans le dispositif expérimental décrit au Chapitre I.

I. Variation de la résistance électrique de V_2O_5 :

Dans l'oxygène, sous l'effet de la température, la résistance de V_2O_5 diminue. Elle passe par exemple de 6000Ω à $50^\circ C$ à 15Ω à $560^\circ C$. Nous constatons une différence entre la courbe de premier chauffage et la courbe des autres chauffages qui sont identiques (fig.22). Au cours du premier traitement thermique de la poudre à $560^\circ C$, il y a en quelque sorte une stabilisation de la poudre et le pentoxyde de vanadium fritté.

En effet, V_2O_5 obtenu par fusion et cristallisation présente une surface spécifique très faible, de l'ordre de $0,15 m^2/g$. Après broyage, la surface augmente sensiblement du fait de la division de l'oxyde et arrive à $1,5 m^2/g$. Par chauffage à $600^\circ C$, la poudre s'agglomère fortement et la surface diminue pour retrouver une valeur à peu près identique à celle de l'oxyde fondu massique : $0,5 m^2/g$.

D'autre part, les courbes de variation de la résistance en fonction de la température ($\log R$ en fonction de $1/T$) sont complexes et se caractérisent par plusieurs portions rectilignes à partir desquelles une énergie d'activation de conduction est calculée pour chaque pente. La conductivité varie suivant l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 \exp. (- E_c / 2 kT)$$

où E_c représente l'énergie d'activation de conduction et k la constante

.../...

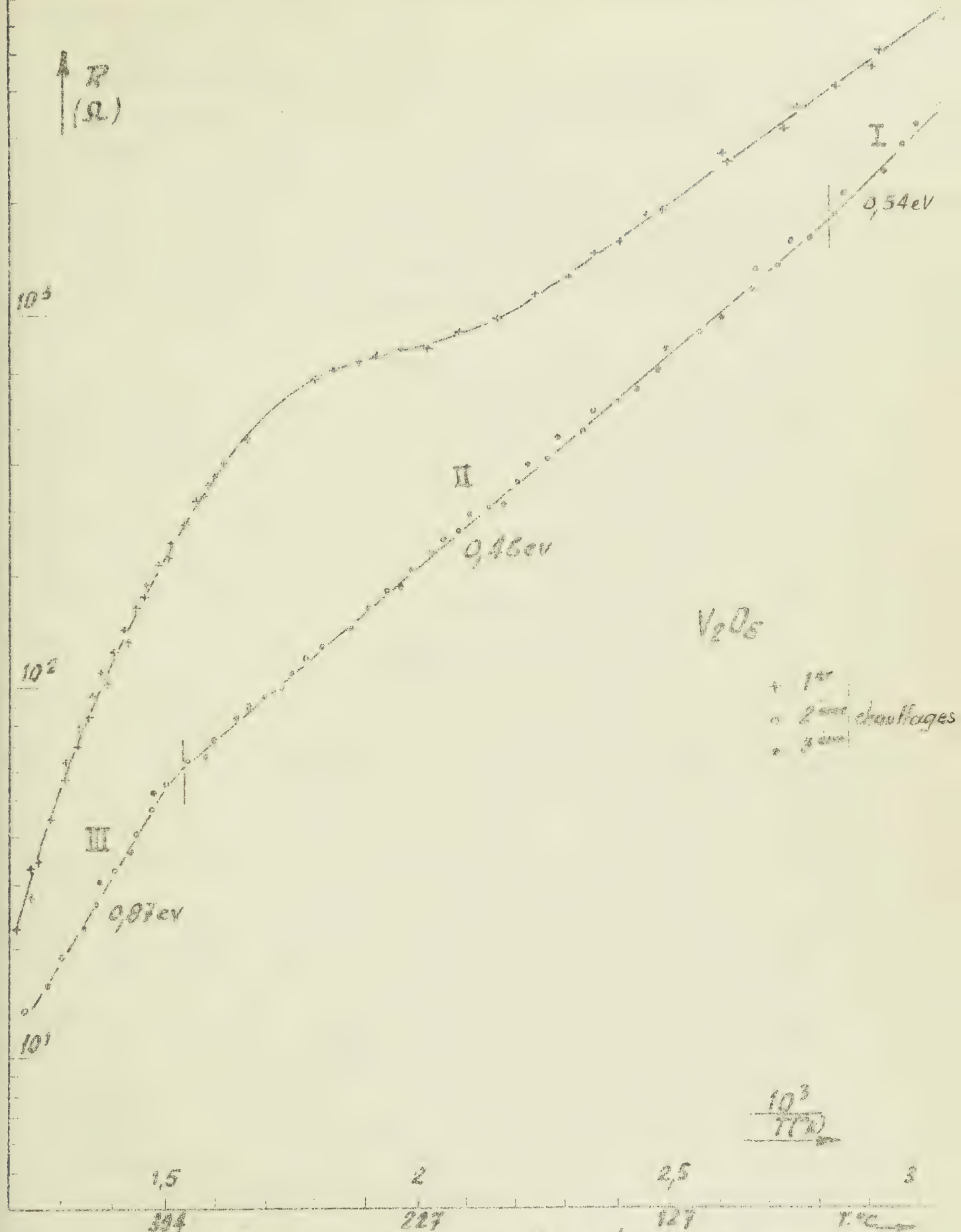


Figure 22 - V_2O_5 - Variation de la résistance en fonction de la température dans l'oxygène

de BOLTZMANN ($8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/°K). Le tableau V donne les domaines de températures et les énergies d'activation de conduction correspondantes.

Ces valeurs sont à comparer aux données publiées dans la littérature. Elles se rapportent, dans la plupart des cas, à des mesures effectuées sur des monocristaux, et le plus souvent les mesures sont faites à basse température (Tableau VI).

TABLEAU V

Domaine de température	30- 80°C	80- 395°C	395- 560°C
Energie d'activation E_c (eV)	0,54	0,46	0,87

TABLEAU VI

Nature du V_2O_5	Domaine de température	E_c	Atmosphère	Références
Monocristal	-125 à 300°C	0,4	air-oxygène	(47)
Lames monocristallines	-160 à 200°C	0,45	-	(53)
Poudre agglomérée	T_A à 300°C	0,21	-	(54)
Poudre agglomérée	20 à 500°C	0,23 à 1,44	0,005 à 150 mm Hg d'O ₂	(55)
Monocristal	< 25°C > 40°C	0,40 0,27		(56)
Poudre	20 à 420°C	0,40	(air)	(57)
Monocristal	-	0,33		
Monocristal	- 73 à 200°C	0,42 à	air	(58)
Solide polycristallin	-	0,58		

.../...

Pour V_2O_5 dans le domaine de température situé entre 80 et 395°C, nous trouvons une énergie d'activation qui correspond aux valeurs trouvées par KAWAGUCHI et PATRINA. A $T < 30^\circ\text{C}$ ou $T > 394^\circ\text{C}$ les énergies d'activation sont différentes et sont respectivement de 0,54 et 0,87 e V.

Sur les monocristaux, la résistance dépend à basse température (150°C, 20°C) des directions des axes cristallographiques et de la pureté de l'oxyde (impuretés de 0,1 à 10 ppm). A haute température, d'après PATRINA & IOFFE⁽⁵³⁾, la variation de la conductivité avec la température est identique pour les échantillons de monocristaux de V_2O_5 de pureté différente ou traités dans l'oxygène, ou encore à partir de matériaux polycristallins comprimés à 400 kg/cm².

Il est à craindre que la nature des échantillons (monocristal, poudre agglomérée sous forte pression ou poudre simplement tassée entre deux électrodes) et les techniques de mesure puissent conduire à des résultats différents dans la détermination des propriétés électriques. Comme l'a fait observer SCHOCKLEY⁽⁵⁹⁾, l'interprétation des énergies d'activation obtenues à partir des mesures de conductivité est extrêmement délicate.

2. Variation de la résistance électrique de V_2O_5 dopé par les ions Ti^{4+} et W^{6+} .

La résistance électrique des mélanges $V_2O_5 + TiO_2$ et $V_2O_5 + WO_3$, préparés par fusion, est suivie au point de vue expérimental comme pour V_2O_5 pur. Les mesures s'effectuent au cours d'un certain nombre de chauffages dans l'oxygène jusqu'à l'obtention de résultats reproductibles. Sur les figures suivantes sont portés les log. de R en fonction de l'inverse de la température absolue :

Fig. 23	$V_2O_5 - WO_3$	(0,1 mol.%)	
Fig. 24	$V_2O_5 - WO_3$	(2 mol.%)	
Fig. 25	$V_2O_5 - TiO_2$	(0,1 mol.%)	
Fig. 26	$V_2O_5 - TiO_2$	(2 mol.%)	.../...

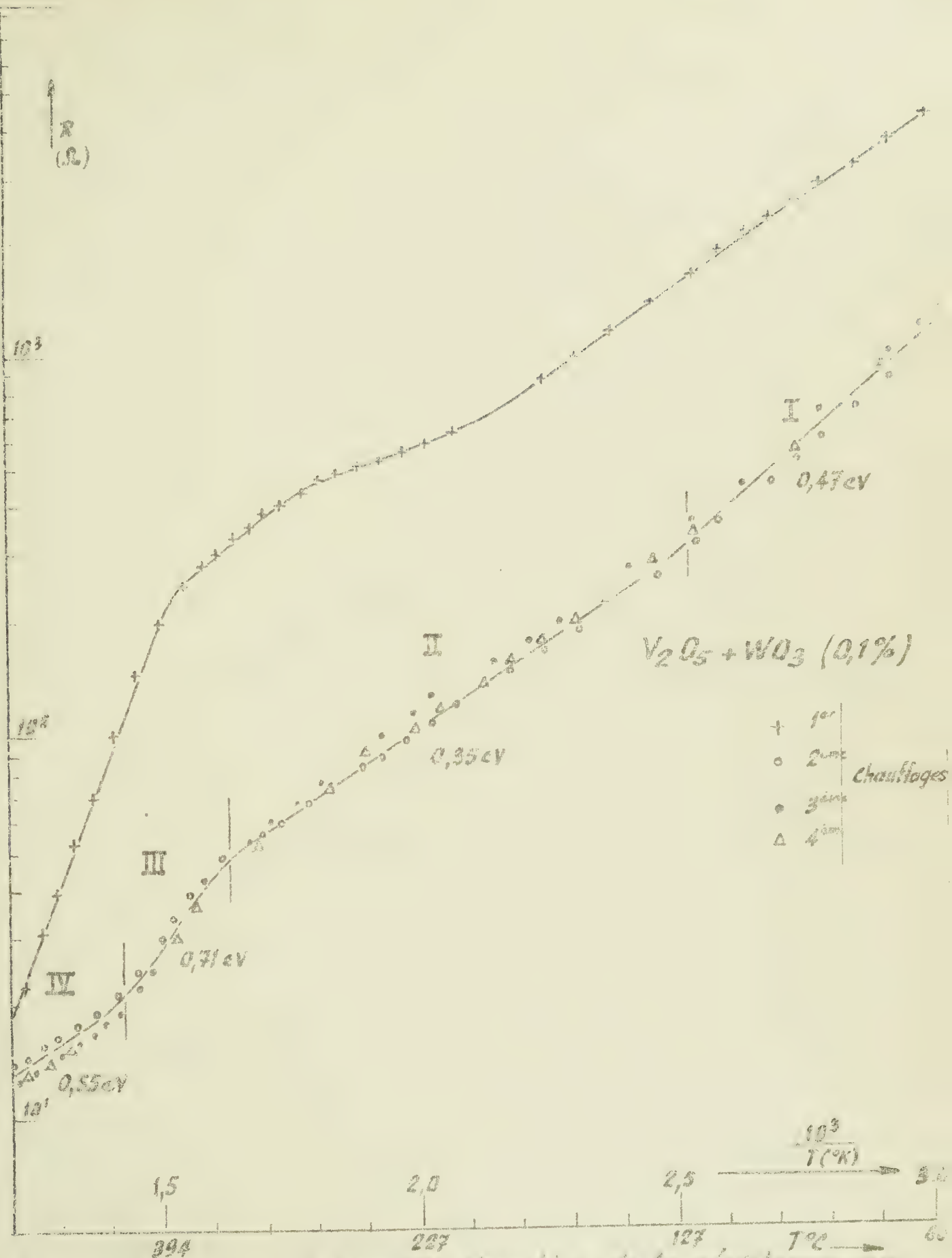


Figure 23 - $V_2O_5 + WO_3 (0.1 \text{ mol}\%)$ - Variation de la résistance en fonction de la température dans l'oxygène

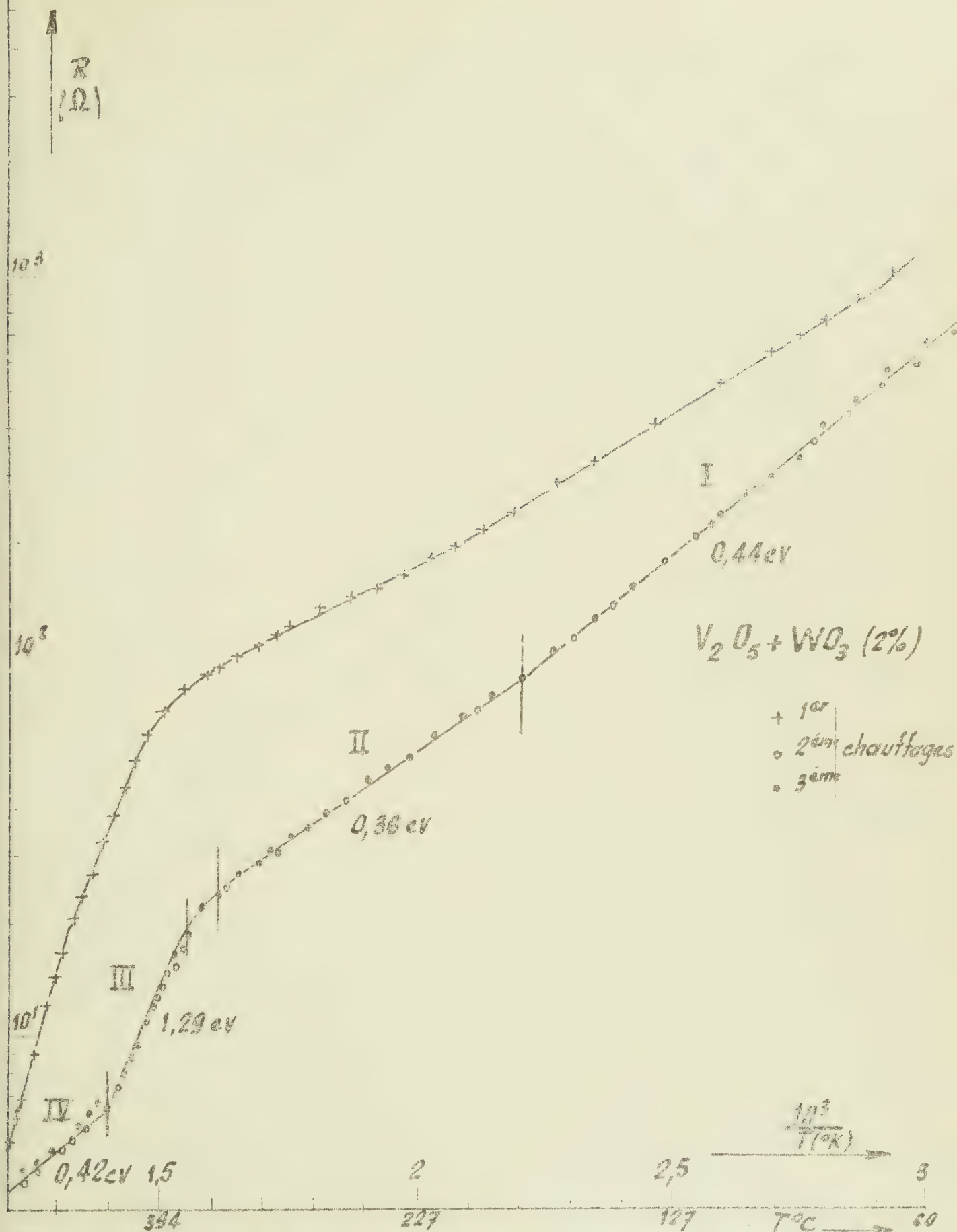


Figure 24 - $V_2O_5 + WO_3$ (2mol%) - Variation de la résistance en fonction de la température dans l'oxygène

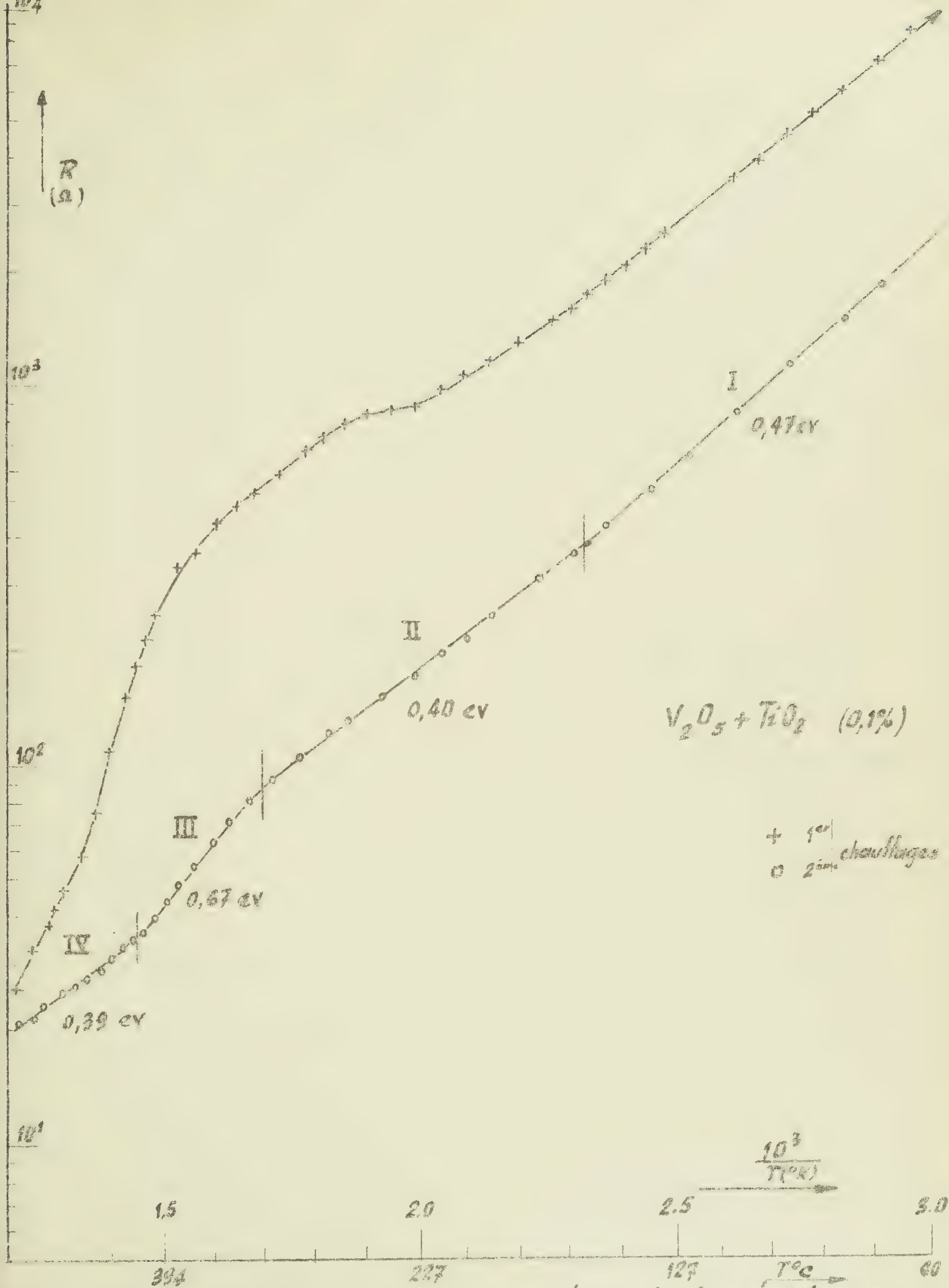


Figure 25. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ (0.1 mol%). Variation de la résistance en fonction de la température dans l'oxygène

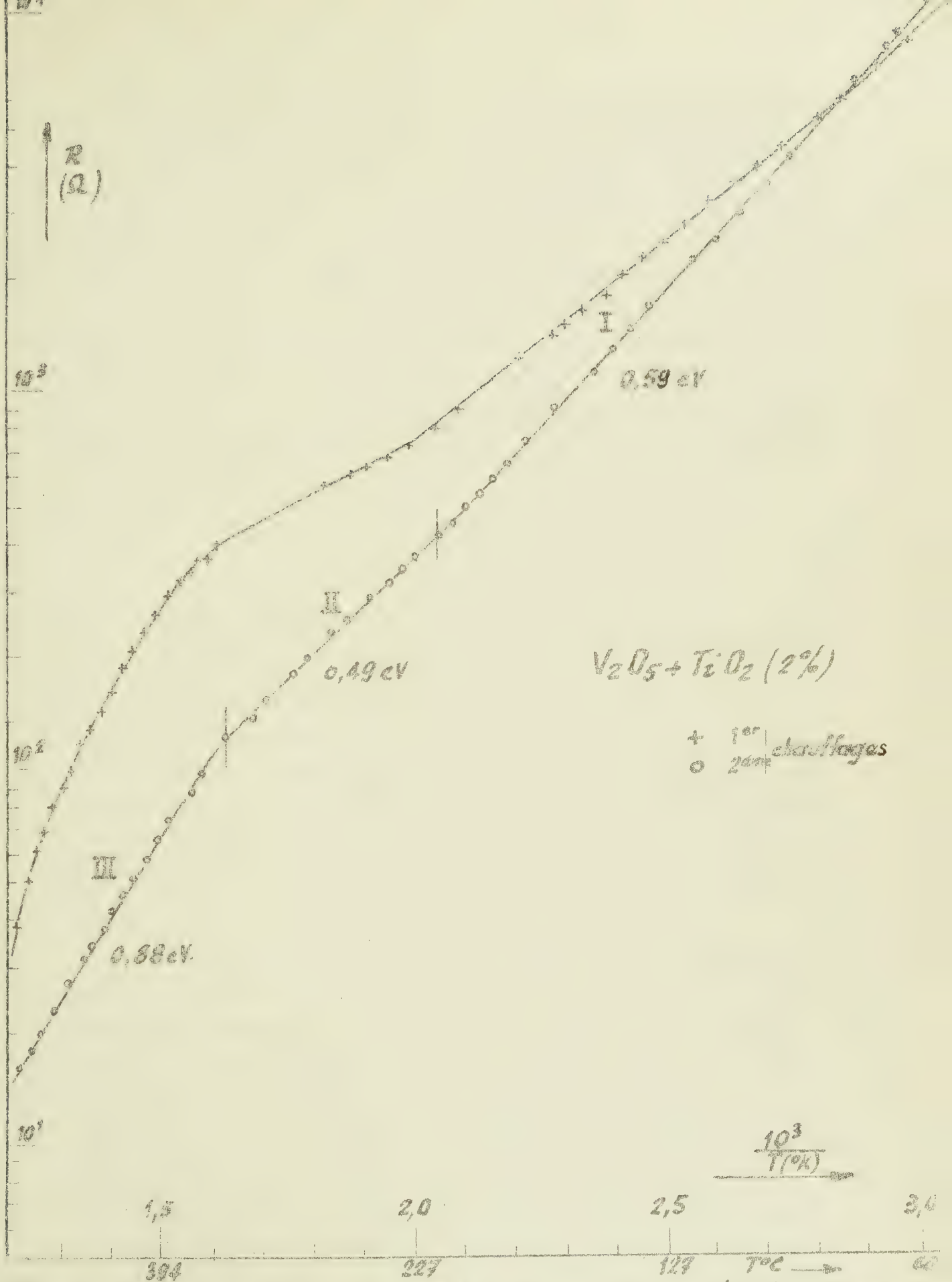


Figure 26- $V_2O_5 + TiO_2$ (2mol%) Variation de la résistance en fonction de la température dans l'oxygène

Comme pour l'oxyde pur, la courbe du premier chauffage se distingue des courbes des chauffages ultérieurs qui sont reproductibles, aux erreurs d'expérience près. Ces dernières courbes sont également complexes et présentent plusieurs segments de droite. Nous ne considérons, dans cette étude, que les courbes de 2 ou 3ème chauffage, c'est-à-dire les mesures effectuées sur des produits stabilisés thermiquement.

Les additions à faibles doses - 0,1-2 mol.% de TiO_2 et de WO_3 - modifient les propriétés électriques de V_2O_5 , suivant la valence de l'ion. Nous constatons que Ti^{4+} augmente la résistance de V_2O_5 en particulier à la dose de 2%, et que WO_3 diminue la résistance de l'oxyde. Par exemple, les valeurs calculées à 50°C donnent une idée de l'effet des additions sur la résistance de V_2O_5 .

V_2O_5 pur	:	4500 Ω
$V_2O_5 + 0,1 \text{ mol.\% } TiO_2$	:	3200 Ω
$V_2O_5 + 2 \text{ mol.\% } TiO_2$	:	15000 Ω
$V_2O_5 + 0,1 \text{ mol.\% } WO_3$	:	1500 Ω
$V_2O_5 + 2 \text{ mol.\% } WO_3$	:	900 Ω

Nous remarquons des effets analogues dans l'étude de BUTTLER (60) sur l'oxydation catalytique du benzène en anhydride maléique par du pentoxyde de vanadium, dopé par différents ions de valences différentes : Mo^{6+} et Ge^{4+} . A noter que dans ce travail, les doses de cations ajoutées (5 à 15 mol.%) sont plus fortes que celles adoptées dans cette étude.

L'introduction d'ions hexavalents (Mo^{6+} ou W^{6+}) diminue la résistance, tandis que l'introduction d'ions tétravalents (Ge^{4+} ou Ti^{4+}) augmente la résistance de V_2O_5 . Les ions de valence quatre jouent le rôle d'accepteurs d'électrons et augmentent de ce fait la résistance de V_2O_5 ; les ions de valence six se comportent en donneurs, ils augmentent la concentration d'électrons mobiles et abaissent la résistance électrique de l'oxyde de vanadium.

Les courbes de variation de R en fonction de la température permettent de distinguer, pour chacun des produits, différents domaines

.../...

de températures où la variation de R est linéaire . Le tableau VII donne les domaines de températures et les énergies d'activation de conduction correspondantes .

TABLEAU VII

Produits	T, °C	eV	T, °C	eV	T, °C	eV	T, °C	eV
V_2O_5	50-80	0,54	80-395	0,46	395-560	0,87		
$V_2O_5 + TiO_2$ (0,1%)	50-162	0,47	162-315	0,40	333-417	0,67	417-560	0,39
$V_2O_5 + TiO_2$ (2%)	50-215	0,59	215-344	0,49	352-560	0,80		
$V_2O_5 + WO_3$ (0,1%)	50-135	0,47	135-333	0,35	352-442	0,71	440-560	0,55
$V_2O_5 + WO_3$ (2%)	50-182	0,44	182-352	0,36	372-442	1,29	440-560	0,42

De la température ambiante à 330°C, les additions de Ti^{4+} et de W^{6+} modifient sensiblement l'énergie d'activation de V_2O_5 . L'action est assez marquée pour les additions d'oxyde de tungstène où nous relevons des énergies d'activation inférieures à celle de l'oxyde pur. A plus haute température, dans un domaine assez limité, les énergies d'activation augmentent. La dose de 2% mol. de WO_3 amène, entre 370 et 440°C, l'énergie d'activation à 1,29 eV. A partir de 420-440°C, elle se stabilise pour le V_2O_5 à 2 mol. de TiO_2 ou atteint, pour les autres oxydes dopés, des valeurs inférieures à celle du V_2O_5 dans la même zone de température.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'interprétation des variations de l'énergie d'activation de conduction en fonction de la température est délicate, surtout si l'on considère que les mesures électriques s'effectuent sur des poudres. Il serait utile de reprendre, avec des monocristaux, cette étude des effets de "dopes" et d'examiner, suivant les axes cristallographiques, le rôle des additions sur les propriétés électriques à basse température.

CHAPITRE IV

PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMIQUES DU PENTOXYDE DE VANADIUM

PUR ET DOPE PAR Ti^{4+} ET W^{6+}

DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX.

Après avoir caractérisé, par des mesures électriques, le pentoxyde de vanadium pur et dopé, nous allons étudier les corrélations possibles entre les propriétés électriques et thermiques d'une part et l'activité catalytique d'autre part, au cours de l'emploi de ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux.

Les travaux dans lesquels on étudie simultanément, au cours d'une réaction catalytique, certaines propriétés comme la résistance électrique, les effets thermiques et l'activité sont assez peu nombreux. Ces mesures, effectuées sur le même échantillon, présentent en effet un grand intérêt car elles donnent des informations sur le fonctionnement des catalyseurs et peuvent permettre de préciser le schéma réactionnel du processus catalytique.

Les variations de résistance du catalyseur proviennent des phénomènes d'adsorption chimique si ceux-ci impliquent des transferts électroniques entre adsorbat et adsorbant, et des modifications de nature chimique et structurale du catalyseur sous l'effet de la température et des espèces chimiques du système catalysé.

D'autre part, l'analyse thermique permet de déceler les différents effets thermiques qui se produisent lors de l'oxydation de SO_2 en présence d'un catalyseur. Ces effets sont dus en général aux phénomènes d'adsorption et à la réaction d'oxydation proprement dite.

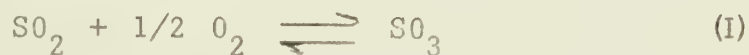
Avant de donner l'ensemble de nos résultats, nous rappellerons

.../...

très brièvement les principales caractéristiques de l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence d'un catalyseur du type oxyde.

I. GENERALITES SUR L'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX.

La réaction :



admet comme constante d'équilibre :

$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})}{(P_{\text{SO}_2}) (P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (2)$$

qui est donnée en fonction de la température absolue par la relation :

$$\log K_p = - \frac{\Delta G_T}{RT} \quad (3)$$

ΔG_T étant l'énergie libre de la réaction à la pression de référence. L'application de la relation (3) permet de calculer les variations de la constante d'équilibre K_p en fonction de la température (Tableau VIII^(61, 62))

TABLEAU VIII

T, °K	$K_p(\text{atm})^{-1/2}$
600	4180,0
700	237,0
800	32,0
900	6,47
1000	1,81
1100	0,645
1200	0,276

.../...

Les valeurs expérimentales de K_p , déterminées par différents auteurs, sont en bon accord avec les valeurs données dans le tableau VIII, et $\log K_p$ peut prendre la forme de l'équation :

$$\log K_p = \frac{4,956}{T} - 4,678$$

Mécanisme de la réaction.

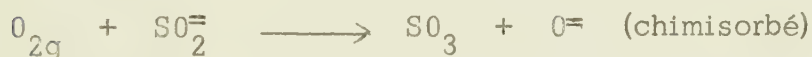
CALDERBANK ⁽⁶³⁾ base son mécanisme sur des considérations de cinétique et de chimisorption sur un catalyseur du type industriel, (V_2O_5 , K_2SO_4 , gel de silice). Il conclut que l'oxydation implique la réaction des molécules de SO_2 chimisorbées avec l'oxygène en phase gazeuse. D'après la relation entre la conductibilité électrique et la pression partielle d'oxygène de l'oxyde de zinc, CALDERBANK a expliqué, par analogie, le mécanisme de l'oxydation de SO_2 .

Le mécanisme fait intervenir trois stades :

1°) - Chimisorption rapide :



2°) - réaction lente :



3°) - Désorption rapide :



L'interprétation de ce schéma revient à admettre que l'adsorption chimique de SO_2 sur le catalyseur est si rapide, en particulier par rapport à l'oxygène, que l'acte chimique d'oxydation se fait pratiquement entre SO_2 adsorbé et l'oxygène en phase gazeuse.

Reprenant ces expériences avec V_2O_5 , KAWAGUCHI ⁽⁶⁴⁾ précise ce mécanisme qu'il explicite par les trois processus suivants :

.../...

1°) - Le processus de dissociation au cours duquel les trous ou les centres d'activité se produisent dans le réseau du pentoxyde de vanadium :



où O^{2-} représente un atome d'oxygène se trouvant à un sommet du réseau, et $O_V^{2+} + 2 e^-$, un trou. Le niveau donneur pour la conductibilité est engendré par ce trou.

2°) - Le processus au cours duquel le gaz SO_2 est activé et adsorbé sur les centres d'activité (trous) :



3°) - Le processus réactionnel au cours duquel le gaz SO_2 ainsi activé et adsorbé, entre en réaction avec l'oxygène gazeux.

II. PROPRIETES ELECTRIQUES DE V_2O_5 EN PRESENCE DES DIVERS

GAZ PARTENAIRES DE LA REACTION D'OXYDATION DE SO_2 .

Nous nous sommes proposés d'étudier la variation de la résistance de V_2O_5 préparé par fusion et réduit à l'état de poudre en fonction de l'atmosphère gazeuse.

Les mesures s'effectuent sur le deuxième dispositif expérimental (Chapitre I) à effet superficiel où nous pouvons suivre en même temps, les variations de résistance et les effets thermiques au cours d'essais en palier de température à $\pm 2^\circ C$.

Dans la première série d'expériences, nous examinerons l'influence de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux sur V_2O_5 . La seconde série portera sur les différents gaz pouvant intervenir dans la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux : O_2, SO_2, N_2 et sur les mélanges

.../...

$\text{SO}_2\text{-N}_2$ et $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$. Dans l'étude analytique des phénomènes, l'azote est utilisé, dans la plupart des cas, pour éliminer O_2 et SO_2 adsorbés sur le catalyseur.

1. Variation de la résistance avec O_2 et SO_2 de 470 à 550°C :

Le pentoxyde de vanadium est chauffé dans l'oxygène à 470°C jusqu'à l'obtention d'une valeur constante de la résistance. L'admission de SO_2 amène une baisse rapide de la résistance, qui passe de 4500 Ω à 3000 Ω . Après dix minutes dans le gaz, la résistance se stabilise. En remplaçant le gaz sulfureux par l'oxygène, nous constatons une brusque augmentation de la résistance, puis une diminution progressive avec le temps, pour retrouver une valeur sensiblement égale à la résistance initiale (fig.27). Le tableau suivant (IX) résume l'ensemble des résultats obtenus à 470-500°C. Chaque montée en température s'effectue dans l'oxygène et les expériences commencent lorsque la résistance devient constante.

TABLEAU IX

Température (°C)		Gaz	Résistance (Ω)
470	:	O_2	4500
	:	puis SO_2	4500 $\rightarrow$ 3000
	:	" O_2	3000 $\rightarrow$ 7200 $\rightarrow$ 4000
	:	" SO_2	4000 $\rightarrow$ 1300
	:	" O_2	1300 $\rightarrow$ 6000 $\rightarrow$ 4500
	:		
500	:	O_2	1370
	:	puis SO_2	1370 $\rightarrow$ 780
	:	" O_2	780 $\rightarrow$ 3000 $\rightarrow$ 1350

A 525 et 550°C, l'admission de SO_2 provoque un phénomène plus complexe qui se décompose en deux étapes : brusque chute de la

.../...

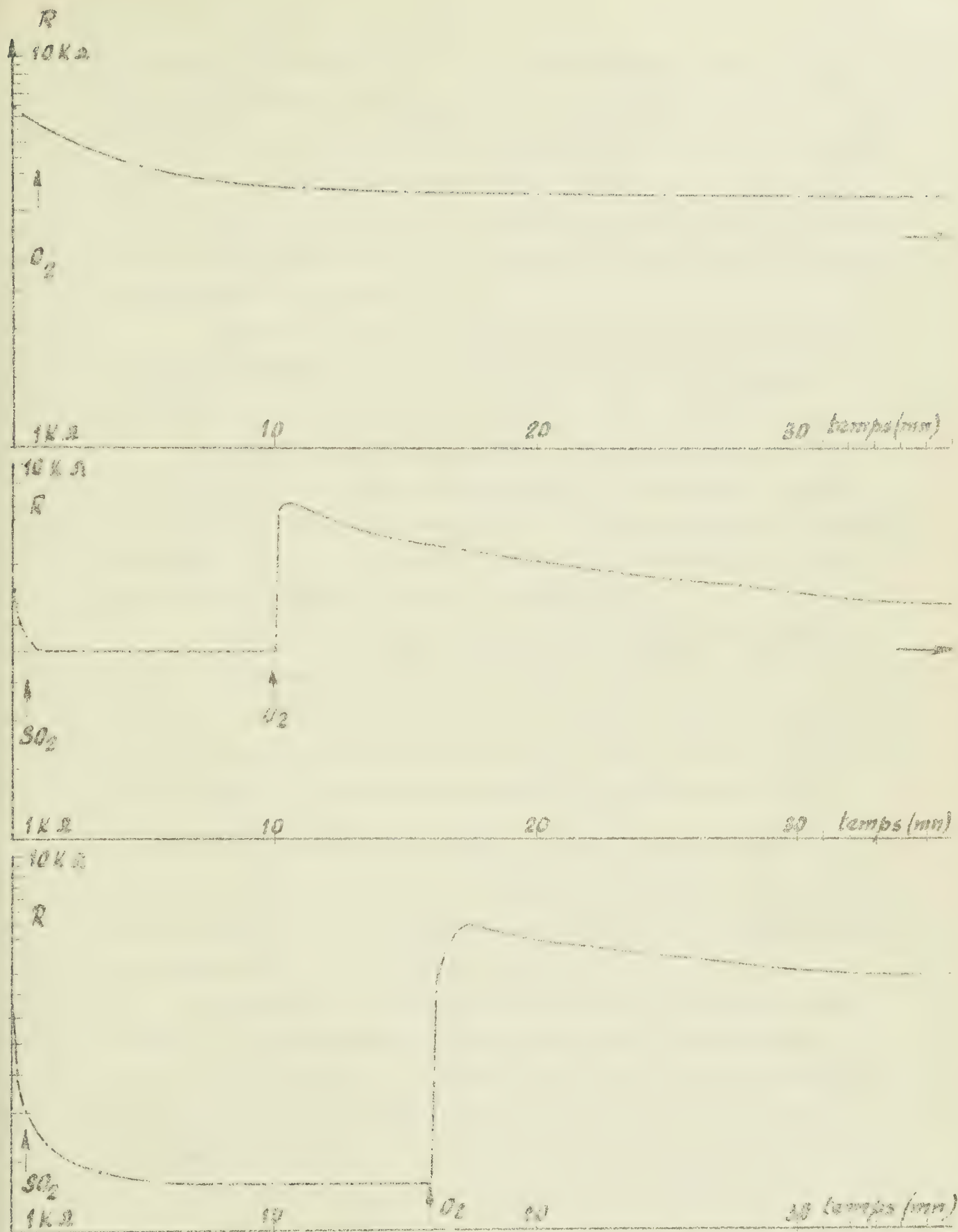


Figure 27. Variation de la résistance électrique de V_2O_5 dans O_2 et SO_2 à 470°C

résistance ($735 \Omega \rightarrow 450 \Omega$), et stabilisation au bout de 6 minutes. Puis, la résistance diminue à nouveau pour arriver à 14Ω à 525°C et 3Ω à 550°C après quarante minutes de traitement dans SO_2 . Le remplacement du SO_2 par O_2 amène une brusque variation de la résistance ($14 \Omega \rightarrow 1200 \Omega$), suivie d'une légère baisse, pour enfin se stabiliser vers 970Ω . Cette variation de résistance est accompagnée d'un effet exothermique très intense.

Il ressort de ces examens que, dans le domaine de température exploré, la résistance de V_2O_5 dépend de la nature du gaz entrant en réaction.

SO_2 amène une brusque diminution de la résistance. Suivant la température, le phénomène correspond soit à la chimisorption de SO_2 (470 - 500°C), soit à la chimisorption de SO_2 accompagnée de la réduction partielle de V_2O_5 à l'état de V_6O_{13} et de V_2O_4 , comme nous l'avons confirmé par diffraction des rayons X (525 - 550°C).

Ensuite, O_2 conduit à une augmentation rapide de la résistance, suivie d'une légère diminution. Comme pour SO_2 , à partir de 525°C le phénomène devient plus complexe et correspond, en grande partie, à l'oxydation des oxydes inférieurs. En effet, après traitement dans l'oxygène, l'oxyde a retrouvé la composition stœchiométrique de V_2O_5 .

2. Variation de la résistance avec O_2 , SO_2 , N_2 de 470 à 550°C :

Le tableau (X) résume les différentes séquences et les variations de la résistance au cours de l'admission successive des différents gaz ou mélanges SO_2 - O_2 ou SO_2 - O_2 - N_2 (4 l/h).

Le pentoxyde de vanadium préalablement traité par un courant d'azote, voit sa résistance augmenter en présence d'oxygène entre 475 et 550°C . Le processus est réversible, c'est-à-dire qu'un nouveau traitement à l'azote ramène la résistance à sa valeur initiale pour une température déterminée.

Au contact de O_2 , il se produit une chimisorption :

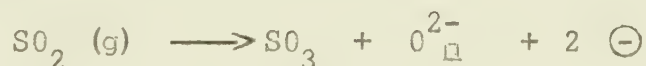


Où $\ominus$ R représente un électron de la couche superficielle de V_2O_5 et O_2^+ , une molécule de O_2 chimisorbée qui a fixé un électron de la couche superficielle. Ce processus immobilise donc des électrons et, de ce fait, la résistance augmente. Nous retrouvons les mêmes variations en passant d'une très faible pression en oxygène à une pression voisine de la pression atmosphérique. Comme l'a montré BUTTLER (49), la résistance de V_2O_5 augmente lorsque la pression partielle en oxygène croît de 1 mm à 760 mm (fig. 28). Ceci est le résultat habituellement observé avec les semiconducteurs du type N.

Sur la même surface de V_2O_5 préalablement traité par l'azote, SO_2 amène une baisse de résistance.

L'ampleur du phénomène dépend du traitement préalable de l'échantillon et de la température.

Dans la première partie de l'interaction SO_2 gaz- V_2O_5 solide, le SO_2 prélève de l'oxygène et provoque une perturbation dans le réseau du V_2O_5 avec formation de lacunes d'oxygène $O_{\square}^{2-}$, et la résistance électrique s'abaisse :



Nous retrouvons les mêmes effets dans l'étude de SIMARD et coll. (57) sur l'oxydation de l'o-xylène en présence de V_2O_5 . La présence d'un gaz donneur (SO_2 comme o-xylène) chimisorbé diminue la résistance de V_2O_5 .

A 525 et 550°C, SO_2 amène une réduction permanente de V_2O_5 avec formation de V_6O_{13} et de V_2O_4 .

Le mélange $SO_2 + O_2$ amène une variation de résistance plus élevée qu'avec les gaz pris isolément. La diminution de la conductivité associée au processus d'oxydation, montre que l'excès d'oxygène présent dans l'atmosphère est capable de maintenir l'état d'oxydation de la surface.

.../...

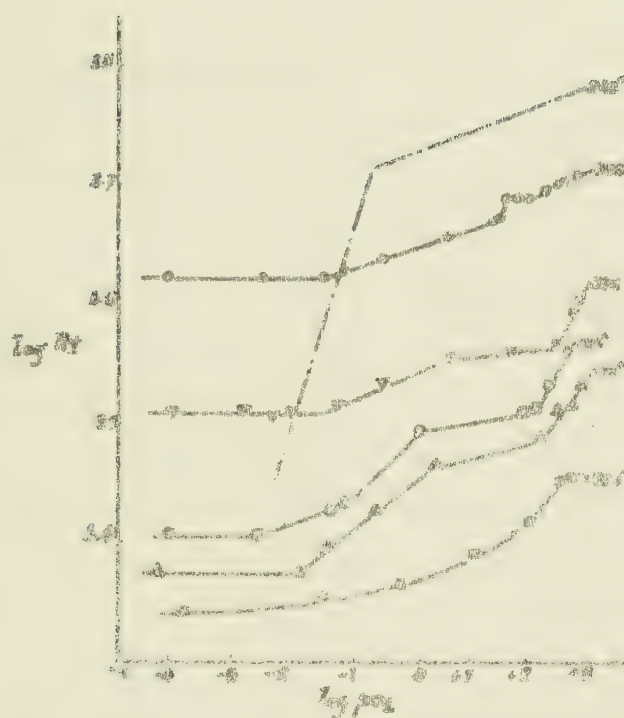


Figure 28

(D'après J.D BUTLER (12))

- 52 -
TABLEAU X

Température (°C)	Gaz (A) Mélange gazeux (B)	Résistance (Ω)
A - <u>Action de chaque gaz</u>		
475	O ₂ puis N ₂	1480 → 970
	N ₂ " O ₂	970 → 1380 → 1310
	O ₂ " N ₂	1310 → 900
	N ₂ " SO ₂	900 → 800 → 860 → 720
	SO ₂ " N ₂	720 → 730
	N ₂ " O ₂	730 → 1290 → 1270
	O ₂ " SO ₂	1270 → (600)
	SO ₂ " O ₂	(600) → (3000)
500	O ₂ puis N ₂	1240 → 830
	N ₂ " SO ₂	830 → 600
	SO ₂ " O ₂	600 → 1830 → 1070
	O ₂ " N ₂	1070 → 680
	N ₂ " O ₂	680 → 870
	O ₂ " SO ₂	870 → 570
525	O ₂ puis N ₂	500 → 410
	N ₂ " SO ₂	410 → 190
	SO ₂ " O ₂	190 → 840 → 520
	O ₂ " N ₂	520 → 380
	N ₂ " O ₂	380 → 450
	O ₂ " SO ₂	450 → 320 → (220)
	SO ₂ " N ₂	(220) → (160)
	N ₂ " O ₂	(160) → 520

TABLEAU X (suite)

Température (°C)	Gas (A) Mélange gazeux (B)	Résistance (Ω)
A - <u>Action de chaque gaz</u>		
550	O_2 puis N_2	310 $\rightarrow$ 250
	N_2 " SO_2	250 $\rightarrow$ 200 $\rightarrow$ 20
	SO_2 " O_2	20 $\rightarrow$ 350 $\rightarrow$ 290
B - <u>Action des mélanges gazeux</u>		
450	O_2 puis N_2	410 $\rightarrow$ 360
	N_2 " SO_2	360 $\rightarrow$ 460 $\rightarrow$ 340
	SO_2 " $(SO_2 + O_2)$	340 $\rightarrow$ (1540)
	 N_2	1540 $\rightarrow$ 840
	N_2 puis O_2	840 $\rightarrow$ 1200
	O_2 " $(O_2 + SO_2)$	1200 $\rightarrow$ 2200
550	O_2 puis N_2	400 $\rightarrow$ 330
	N_2 " SO_2	330 $\rightarrow$ 220
	SO_2 " $(SO_2 + O_2)$	220 $\rightarrow$ 17000
	 N_2	17000 $\rightarrow$ 600
	N_2 " O_2	600 $\rightarrow$ 1400 $\rightarrow$ 350
	O_2 " $(O_2 + SO_2)$	350 $\rightarrow$ 14000
500	$(SO_2 + O_2 + N_2)$	219 $\rightarrow$ 290
550	$(SO_2 + O_2 + N_2)$	200 $\rightarrow$ 232

III. PROPRIETES THERMIQUES DE V_2O_5 DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX.

L'analyse thermique permet de déceler les différents effets thermiques qui se produisent lors d'une réaction d'oxydation en présence d'un catalyseur, en particulier dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux⁽⁶⁵⁾. Des observations analogues aux nôtres ont été faites au cours des travaux effectués par CALVET et THIBON⁽⁶⁶⁾, VAUGOYEAU⁽⁶⁷⁾ à l'aide d'un microcalorimètre. Ils concernent d'une part la préparation de l'éthylène par oxydation ménagée du méthane en présence de divers oxydes : oxyde de nickel, oxyde de cuivre, oxyde de manganèse, d'autre part la préparation de l'oxyde d'éthylène par oxydation ménagée de l'éthylène sur un catalyseur à base d'oxyde d'argent ; l'ensemble de ces réactions s'effectue entre 200 et 270°C.

A l'aide du dispositif expérimental utilisé dans nos expériences, il est possible de suivre simultanément les variations de résistance des catalyseurs au cours de la réaction. Ces mesures s'effectuent à température constante, en présence du mélange réactionnel SO_2-O_2 (41,2% SO_2 - 58,8% O_2) ou $SO_2-O_2-N_2$ (7% SO_2 - 10% O_2) (débit de 4 l/h) à différentes températures comprises entre 400 et 560°C. Les dégazages s'opèrent sous courant d'azote (10 l/h) à la température de l'essai.

Il est bien entendu que la détermination des chaleurs au cours d'une réaction d'adsorption ou au cours d'une réaction chimique constitue une mesure très délicate, du fait des pertes de chaleur et du mauvais transfert de la chaleur au sein de la masse solide. Le dispositif d'analyse thermique que nous employons ne peut donc donner que des renseignements semi-quantitatifs. Il permet toutefois le repérage des phénomènes thermiques développés dans le domaine de température 400-600°C au cours d'une réaction catalytique.

.../...

Rappelons les principaux effets thermiques constatés lors de l'oxydation du SO_2 (gaz à 7% en SO_2) avec un catalyseur classique à base d'oxyde de vanadium ⁽⁶⁵⁾.

Le mélange $\text{SO}_2\text{-N}_2$ entraîne instantanément une élévation de température qui se traduit par un pic sur l'enregistrement. La hauteur du pic est variable selon la température de l'essai. Le passage d'azote se traduit immédiatement par la formation d'un pic endothermique ; quelle que soit la température de l'essai, ce cycle adsorption-désorption est reproductible (fig. 29).

Avec le mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$, on observe également un pic exothermique mais très faible. Dans nos conditions d'essai, le passage d'azote après la coupure du mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ ne donne pas lieu à un effet thermique sensible.

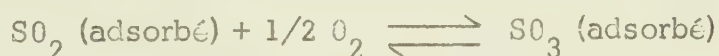
$\text{SO}_3\text{-N}_2$ conduit à un phénomène thermique plus complexe se traduisant par un retard dans l'apparition du pic exothermique, et à 500°C , par la formation d'un palier endothermique.

L'admission du mélange réactif $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ sur le catalyseur se caractérise par l'apparition très rapide d'un pic exothermique suivi d'un palier exothermique. Le pic et le palier que nous observons sur l'enregistrement sont reproductibles et plus ou moins importants selon la température de l'essai.

Le pic exothermique est attribué principalement à la chaleur d'adsorption du SO_2 . Le palier exothermique est la superposition de l'adsorption du SO_2 :



de la transformation chimique proprement dite



et de la désorption des molécules de SO_3 formées



.../...

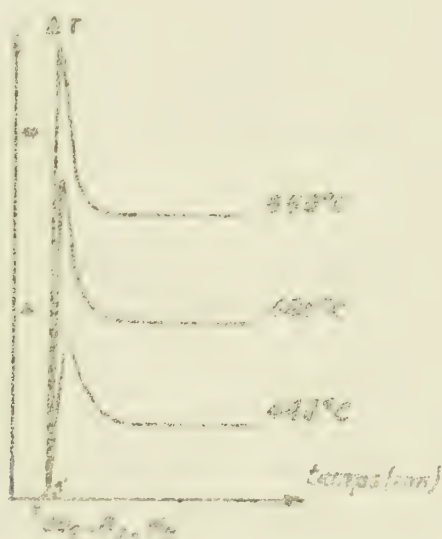
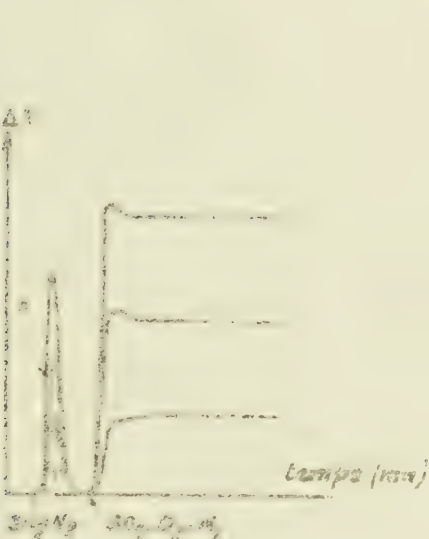
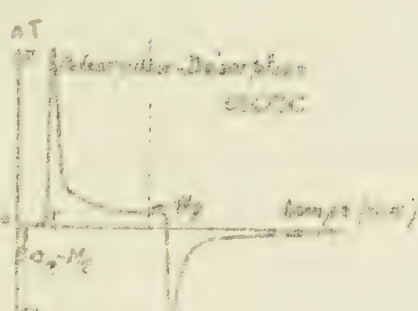
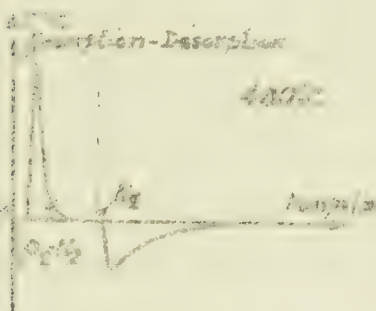


Figure 29. Catalyseur. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
Effets thermiques avec les mélanges
 $\text{SO}_2 \cdot \text{N}_2$ $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{N}_2$ $\text{SO}_2 \cdot \text{N}_2$

Il est possible d'amplifier les phénomènes thermiques en supprimant l'azote du mélange réactionnel et en conservant le même rapport O_2/SO_2 (en vol.).

La figure 30 résume les résultats obtenus sur un catalyseur industriel. Ils se rapportent au pic d'adsorption du SO_2 et au palier dû à la chaleur d'oxydation en fonction de la température. En passant de 7% de SO_2 à 41,2%, l'allure des phénomènes thermiques est conservée, en particulier pour le palier, mais leur amplitude est multipliée par 4 ou 5 en passant du mélange pauvre au mélange riche en SO_2 .

L'utilisation d'un mélange à forte concentration en SO_2 constitue donc un moyen pour examiner les catalyseurs peu actifs du type oxyde tel que V_2O_5 , pour comparer des préparations sensiblement identiques, ou montrer l'influence du dopage.

IV. PROPRIETES THERMIQUES ET ELECTRIQUES DE V_2O_5 PUR ET DOPE

EN PRESENCE DU MELANGE SO_2-O_2 .

Avec V_2O_5 pur et V_2O_5 dopé par les oxydes de tungstène et de titane, nous retrouvons les mêmes phénomènes thermiques que nous avons constatés avec les catalyseurs classiques, pour des gaz à 7% de SO_2 .

Le phénomène global correspond à l'apparition très rapide d'un pic exothermique suivi d'un palier. Ces effets sont reproductibles et dépendent de la température et de la composition de l'oxyde. Les écarts de température sont donnés en fonction de la température de traitement, pour les différents oxydes, sur la fig.31 et le tableau XI.

Ces résultats montrent que, pour le pic correspondant à l'adsorption de SO_2 , les mélanges $V_2O_5+TiO_2$ (0,1-2 mol.%) présentent un dégagement de chaleur moindre que V_2O_5 pur. Par contre, le mélange à 2% mol. de WO_3 , présente un effet thermique beaucoup plus important.

Pour le palier caractérisant la chaleur dégagée au cours de la réaction d'oxydation de SO_2 , les mélanges $V_2O_5-WO_3$ présentent les effets thermiques les plus intenses, en particulier pour la dose de 2 mol.%.
.../...

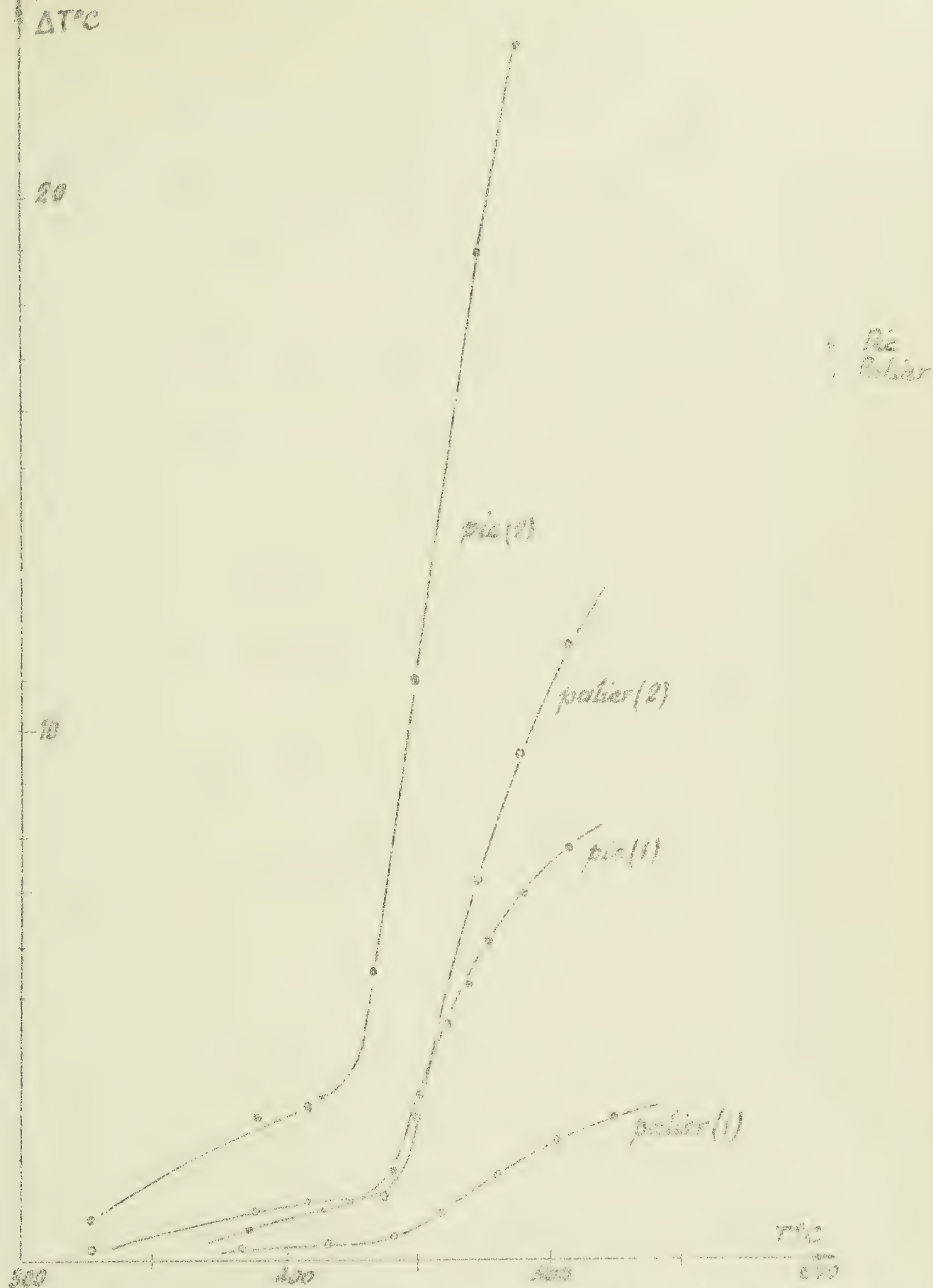


Figure 30. Catalyseur industriel - Effet thermique en fonction de la température dans

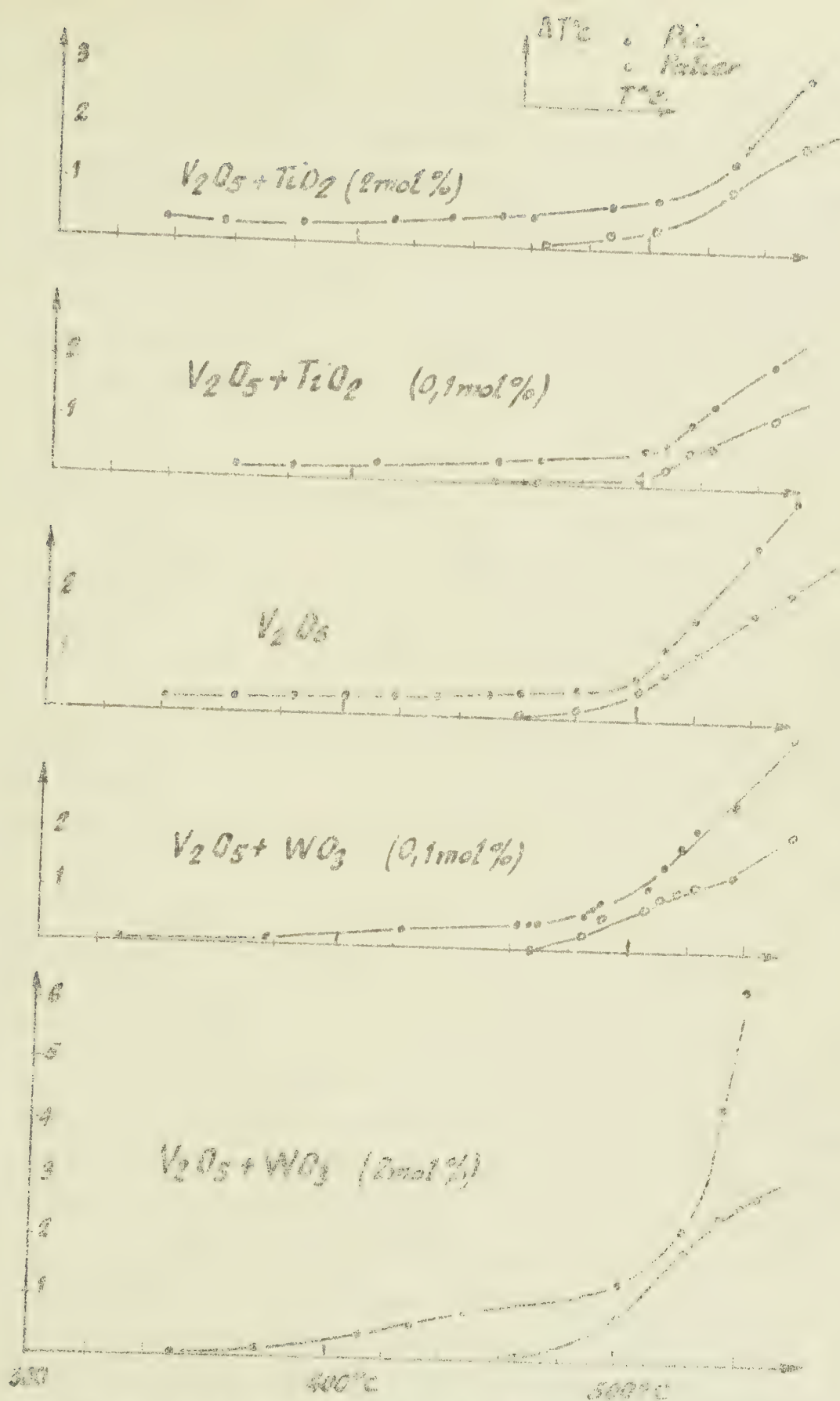


Figure 31 - V_2O_5 pur et V_2O_5 dopé par TiO_2 ou WO_3 .
 Effets thermiques en fonction de la
 température dans SO_2 . O_2

Comme pour le catalyseur classique, nous remarquons deux domaines dans la courbe représentant la chaleur dégagée en fonction de la température. Pour V_2O_5 pur et dopé avec WO_3 et TiO_2 , l'exothermicité devient plus forte en général, pour une température supérieure (480-500°C) aux températures relevées habituellement pour les catalyseurs industriels (420-440°C). Notons que pour V_2O_5 , à plus basse température, les effets thermiques sont extrêmement faibles, même avec le mélange SO_2-O_2 (inférieurs à 1/10 °C).

TABLEAU XI

Produits	Températures de catalyse (°C) (Mélange gazeux : SO_2-O_2)					
	500°C		520°C		540°C	
	ΔT pic	ΔT palier	ΔT pic	ΔT palier	ΔT pic	ΔT palier
$V_2O_5 + TiO_2$ (2mol.%)	0,8	0,3	1,0	0,5	2,2	1,5
$V_2O_5 + TiO_2$ (0,1 mol.%)	0,6	1,5	1,2	0,7	2,0	1,1
V_2O_5	0,7	0,4	1,8	1,15	3,0	1,8
$V_2O_5 + WO_3$ (0,1 mol.%)	1,0	0,8	2,0	1,2	2,9	1,6
$V_2O_5 + WO_3$ (2 mol.%)	1,3	0,8	2,1	1,8	6,0	2,6

Simultanément, nous avons suivi les variations de la résistance des divers échantillons (fig.32). Dès l'admission du mélange réactif, il y a une brusque augmentation de la résistance ; cette variation de la résistance dépend de la composition de l'oxyde et de la température.

Les figures 33,34,35,36,37, donnent les courbes de variation du log. de R en fonction du temps, pour différentes températures. Dans bien des cas, la résistance n'est pas stabilisée après 5 minutes de traitement dans SO_2-O_2 ; mais par contre, le phénomène thermique correspondant au palier est déjà constant. Il faut considérer les mesures de résis-

.../...

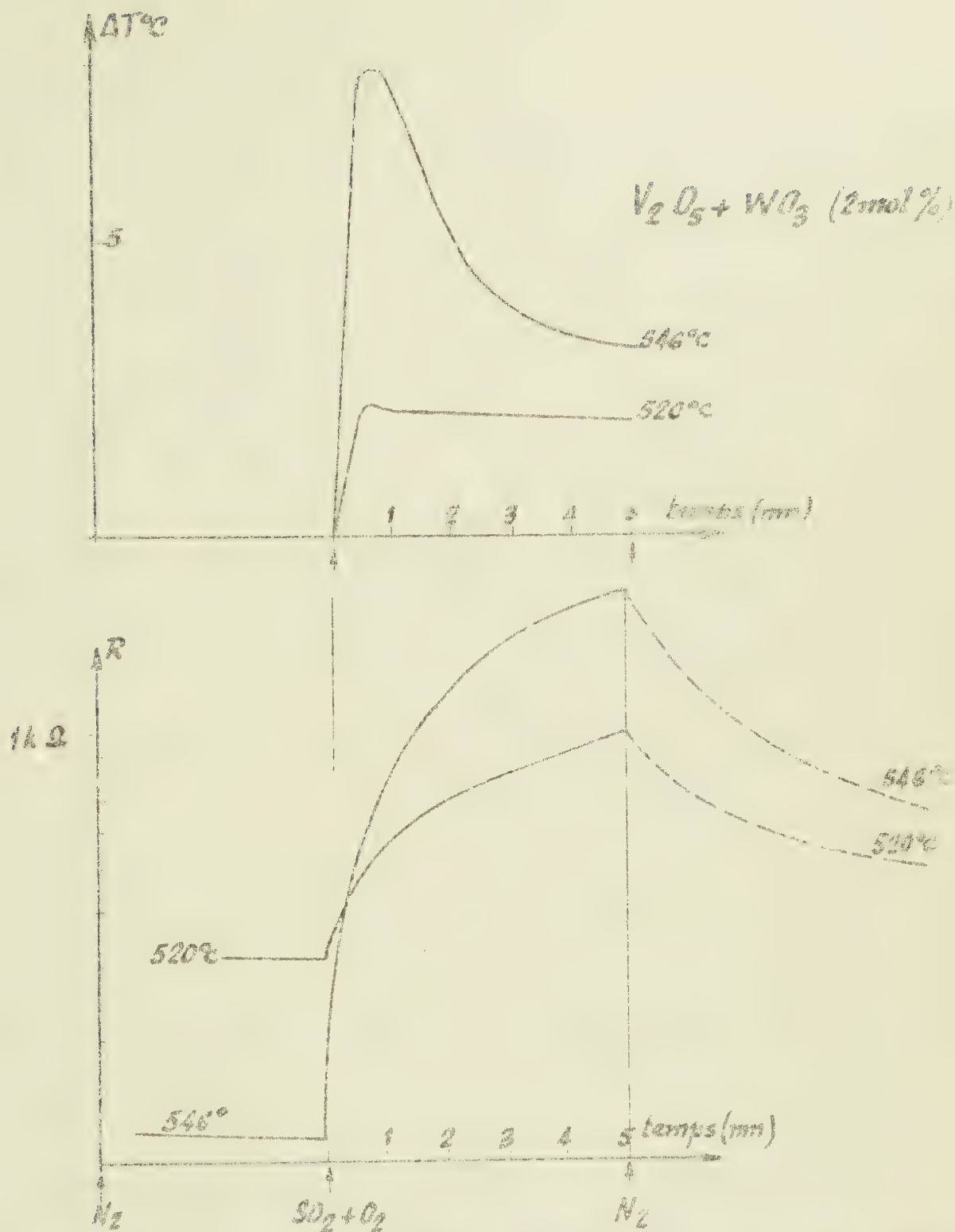


Figure 32. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ (2 mol %) Effets thermiques et variation de la résistance en fonction du temps dans $\text{SO}_2 - \text{O}_2$ et N_2 (520° - 546°)

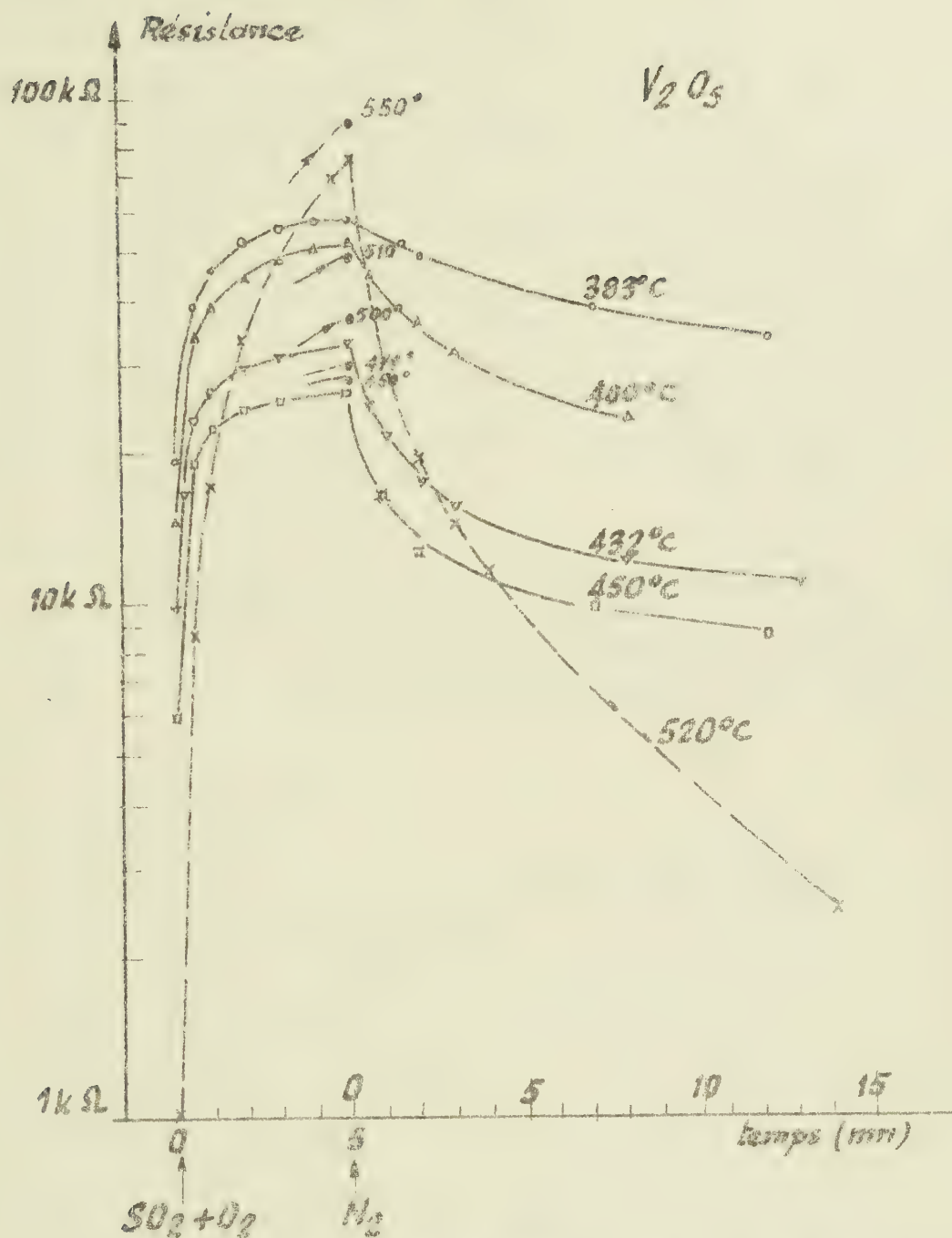


Figure 33. V_2O_5 . Variation de la résistance en fonction du temps à différentes températures dans $SO_2 - O_2$ et N_2

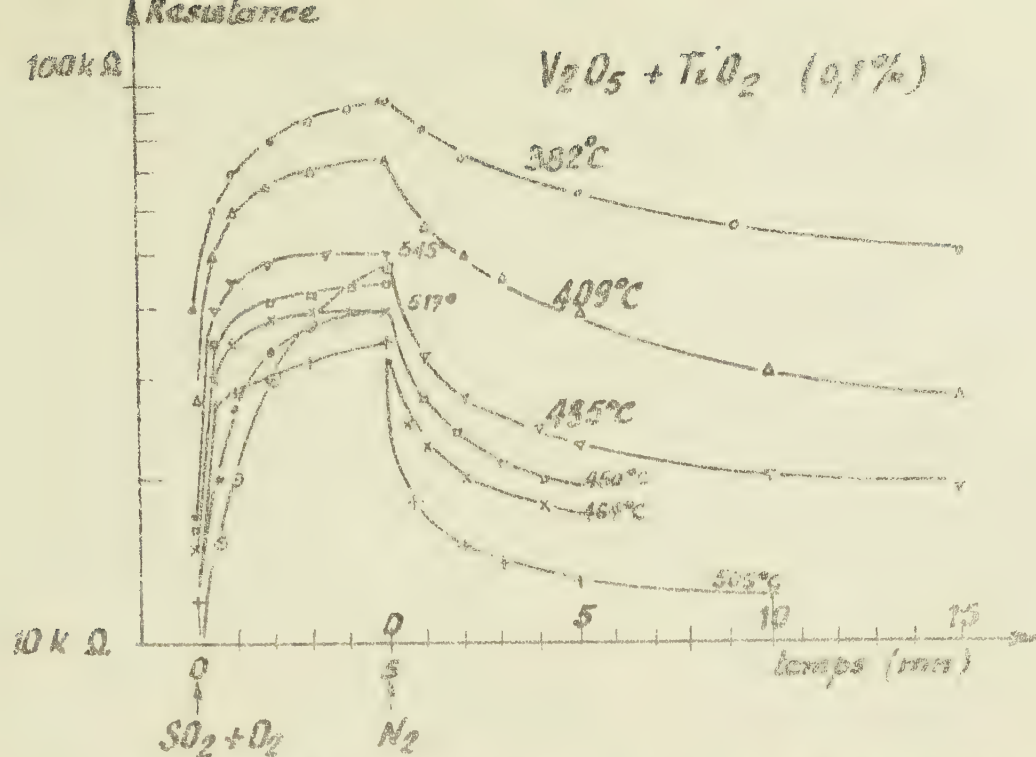


Figure 34 - Variation de la résistance en fonction du temps à différentes températures dans SO₂-O₂ et N₂

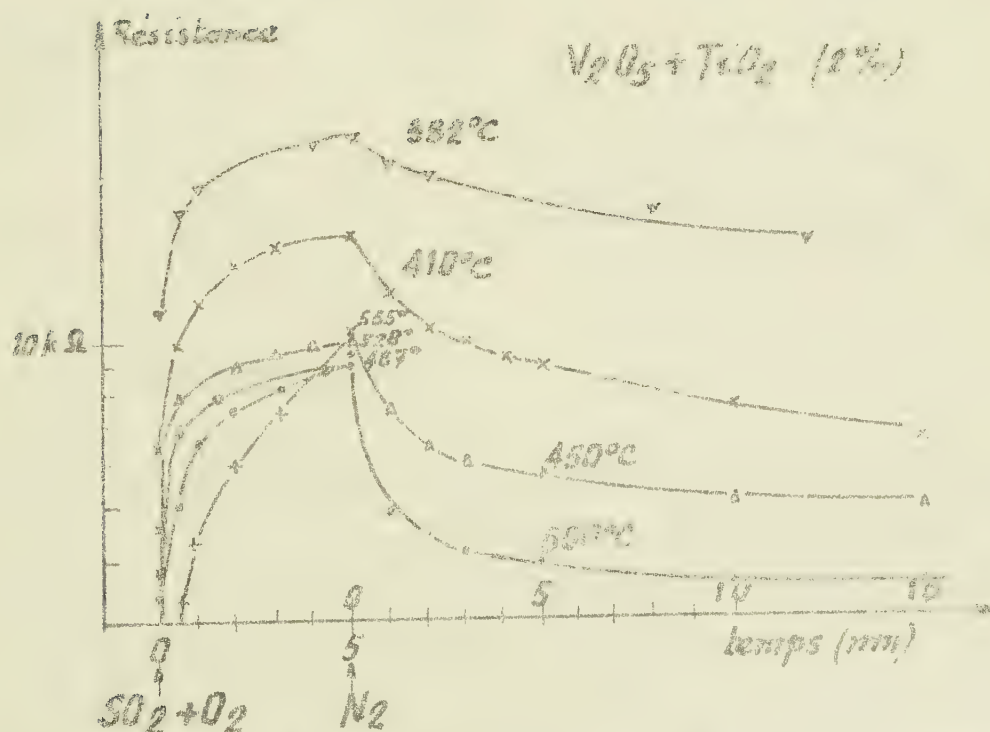


Figure 35 - Variation de la résistance en fonction du temps à différentes températures dans SO₂-O₂ et N₂

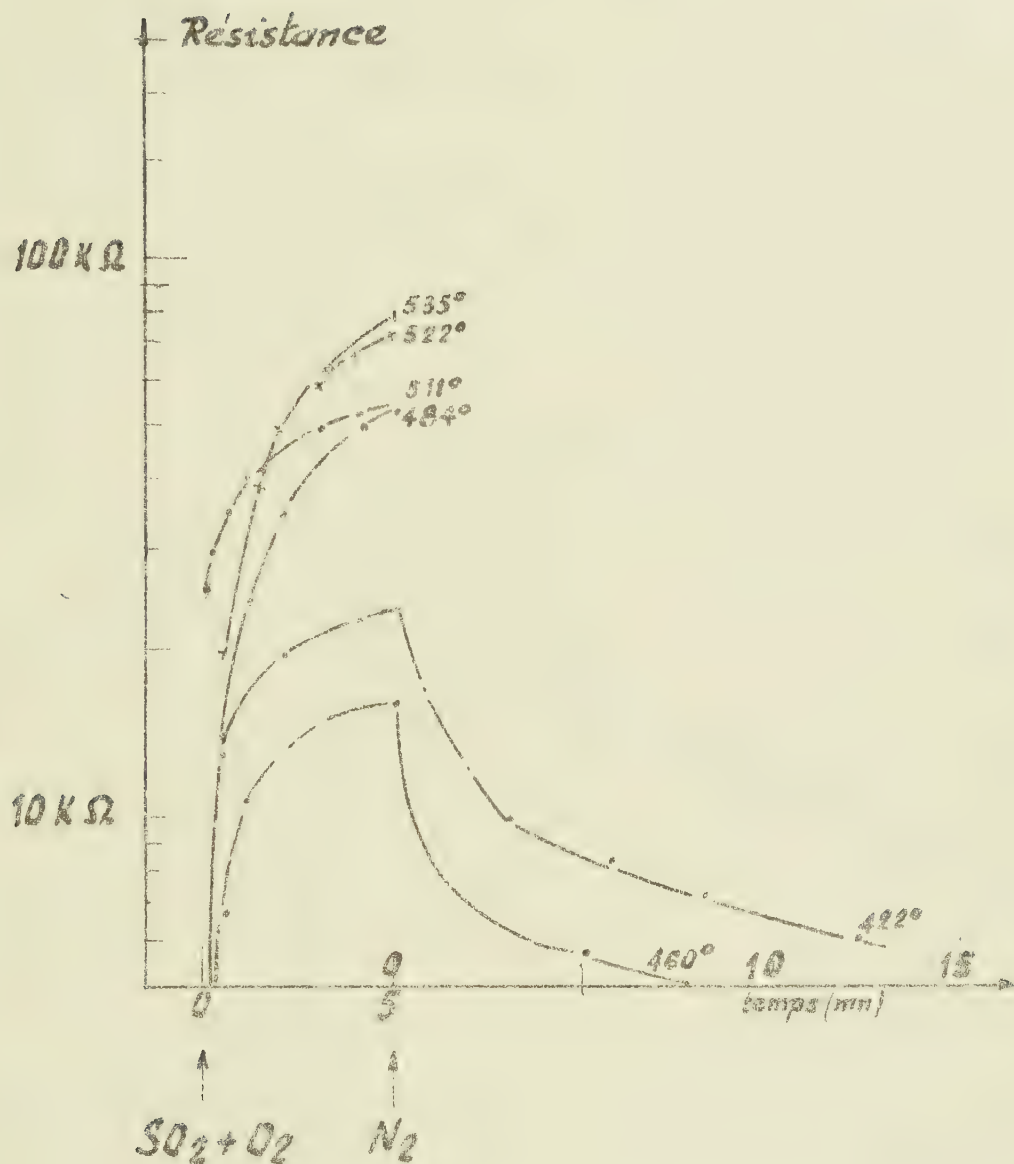
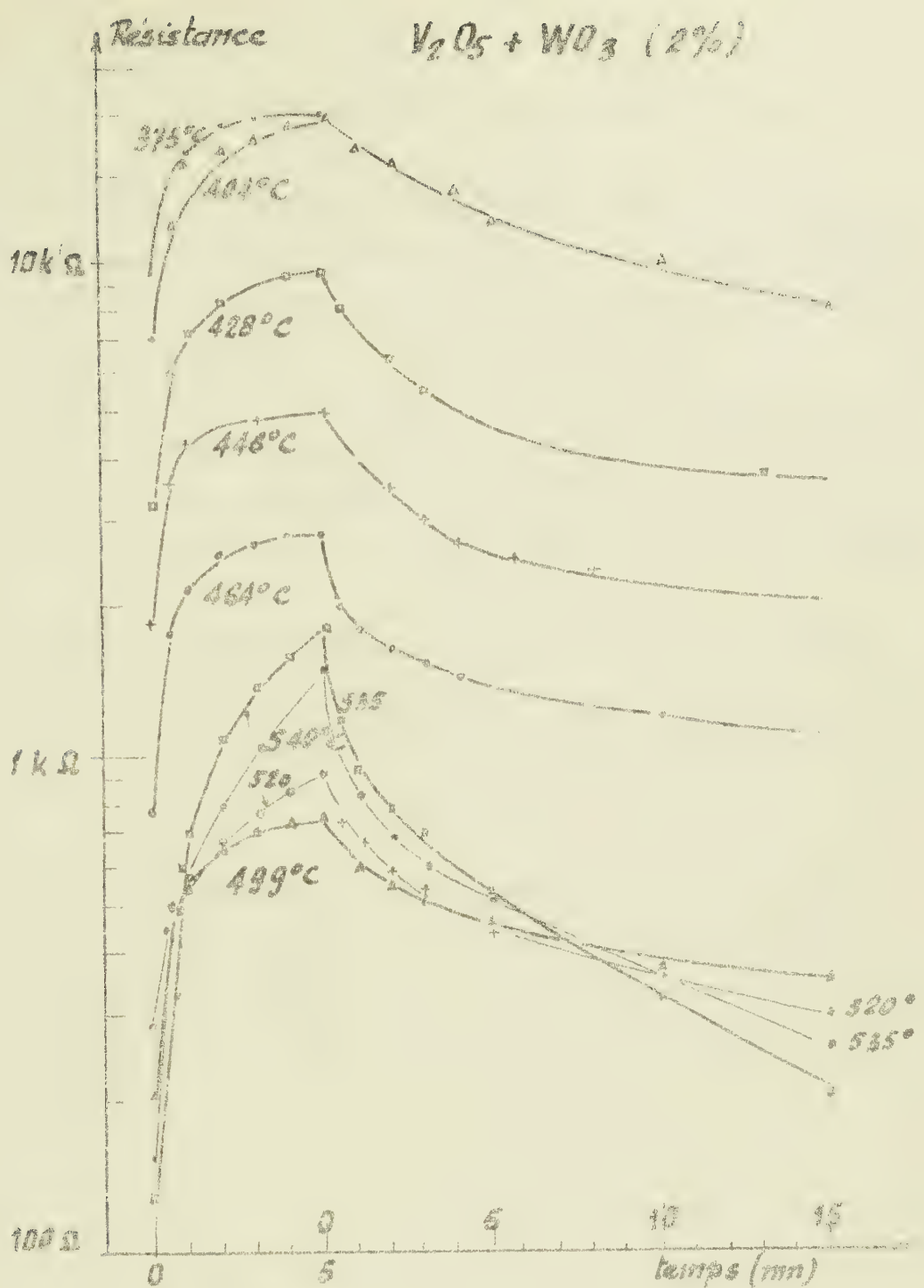


Figure 36. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ (0,1mol%) Variation de la résistance en fonction du temps à différentes températures dans $\text{SO}_2\text{-O}_2$ et N_2



$SO_2 + O_2$ N_2
 Figure 37 : $V_2O_5 + WO_3$ (2mol%) Variation de la
 résistance en fonction du temps
 à différentes températures
 dans SO_2-O_2 et N_2

tance comme des indications tendant à suivre le sens et l'amplitude des variations.

Le passage d'azote après la coupure du mélange $\text{SO}_2\text{-O}_2$ amène une diminution lente de la résistance. Il faut attendre 30 à 50 minutes environ pour revenir sensiblement à la résistance mesurée avant l'introduction du mélange $\text{SO}_2\text{-O}_2$.

Après 5 minutes de traitement dans le mélange gazeux réactionnel, la résistance diminue lorsque la température s'élève. Puis, dans un domaine de température assez limité, pour V_2O_5 pur et V_2O_5 dopé, la résistance augmente plus ou moins suivant la composition de l'oxyde (tableau XII).

Ce domaine de température correspond aux brusques variations des effets thermiques qui deviennent peu intenses comme nous pouvons le constater sur la figure 38, où nous avons porté, en fonction de la température : $\Delta R/R_i$ (R_i = résistance initiale) et le ΔT correspondant au palier.

Les effets thermiques et les variations de résistance mettent donc en évidence qu'en dessous et au-dessus de 500°C , la réaction d'oxydation catalytique doit comporter des processus différents que nous essaierons d'analyser après avoir exposé les résultats obtenus avec le mélange à 7% SO_2 .

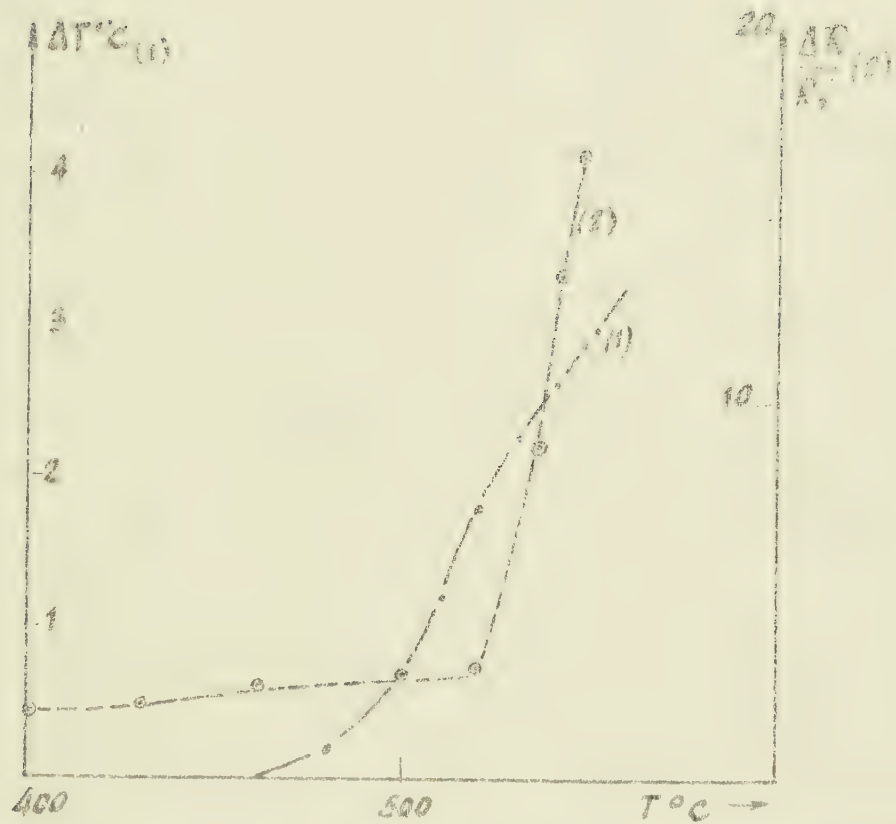


Figure 38. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ (2 mol%) Effet thermique et variation de la résistance en fonction de la température dans $\text{SO}_2\text{-O}_2$

TABLEAU XII

V_2O_5			$V_2O_5 + TiO_2$ (0,1 mol.%)			$V_2O_5 + TiO_2$ (2%)		
T (°C)	Ri (Ω)	Rf (Ω)	T (°C)	Ri (Ω)	Rf (Ω)	T (°C)	Ri (Ω)	Rf (Ω)
400	15.000	52.000	409	28.000	73.000	410	6.000	15.000
450	6.000	28.000	450	16.000	45.000	449	4.650	10.000
479	6.000	30.000	464	15.000	40.000	487	3.900	9.000
500	6.000	37.000	500	12.000	35.000	500	3.600	9.000
520	3.000	72.000	524	6.000	45.000	528	2.600	9.500
541	2.000	90.000	545	4.000	45.000			
550	1.000	90.000				555	1.100	11.000

TABLEAU XII (suite)

$V_2O_5 + TiO_3$ (0,1%)			$V_2O_5 + TiO_3$ (2%)		
T (°C)	Ri (Ω)	Rf (Ω)	T (°C)	Ri (Ω)	Rf (Ω)
422	5.000	23.500	404	7.000	20.000
460	2.000	16.000	446	1.950	5.000
484	4.700	52.000	462	780	2.800
506	2.000	40.000	499	210	750
522	2.000	75.000	520	230	910
535	3.000	78.000	540	130	1.850
			546	110	1.900

.../...

CHAPITRE V

PROPRIETES THERMIQUES ET CATALYTIQUES DE V_2O_5 PUR ET DOPE

DANS LE MELANGE GAZEUX $SO_2 - O_2 - N_2$.

Le mélange gazeux correspond à la composition des gaz industriels obtenus à partir de pyrite.

Avec un gaz à 7% et compte tenu de notre dispositif expérimental, c'est-à-dire du passage des gaz sur une mince couche de catalyseur (120mg) déposée dans la cellule de péralite, les effets thermiques sont très faibles et à la limite de détection de nos appareils de mesure. Les écarts de température deviennent peu importants et sont réduits d'environ 5 fois par rapport aux expériences effectuées avec le mélange $SO_2 - O_2$ non dilué d'azote. L'élévation de température la plus importante correspond à $0,5^\circ C$ pour le palier. D'autre part, le pic correspondant à l'adsorption de SO_2 est, dans la plupart des cas, moins bien défini.

Comme nous l'avons déjà exposé, les variations de résistance sont moins importantes qu'avec le mélange $SO_2 - O_2$. Mais elles s'établissent de la même manière, c'est-à-dire que l'admission du mélange $SO_2 - O_2 - N_2$ provoque une augmentation rapide de la résistance (Tableau X).

Nous nous sommes plutôt attachés dans ces expériences, à suivre les effets thermiques et à trouver une relation entre la chaleur dégagée en palier de température et l'activité catalytique sur un même catalyseur, dans nos conditions d'expérience.

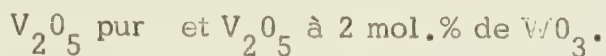
I. EFFETS THERMIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE DE V_2O_5 PUR ET DOPE

ENTRE 475 ET $550^\circ C$ DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE

SULFUREUX.

.../...

Les expériences portent principalement sur les oxydes qui ont présenté les propriétés les plus différentes, à savoir :



L'activité est déterminée en calculant le pourcentage de conversion de SO_2 en SO_3 par dosage de SO_2 à l'entrée et à la sortie de la cellule d'analyse. Nous employons la même méthode de dosage que pour le test d'activité des masses industrielles sulfuriques (Chapitre I).

Le tableau XIII et la figure 39 donnent, en fonction de la température, le ΔT du catalyseur correspondant au palier, et le % de conversion du SO_2 en SO_3 (à $\pm 7\%$).

Le cycle de mesure comprend différents traitements thermiques de 475 à 550°C et de 550 à 475°C.

TABLEAU XIII

Produits	Température (°C)	Conversion (%)	ΔT (°C)
V_2O_5	475	4,0	0,12
	500	5,8	0,15
	525	7,4	0,22
	550	9,3	0,31
	525	5,7	0,18
	500	4,4	0,12
	475	3,6	0,08
$V_2O_5 + WO_3$ (2 mol.%)	475	6,6	0,17
	500	7,5	0,22
	525	8,3	0,37
	550	10,4	0,48
	525	8,4	0,38
	500	5,5	0,20
	475	3,5	0,12

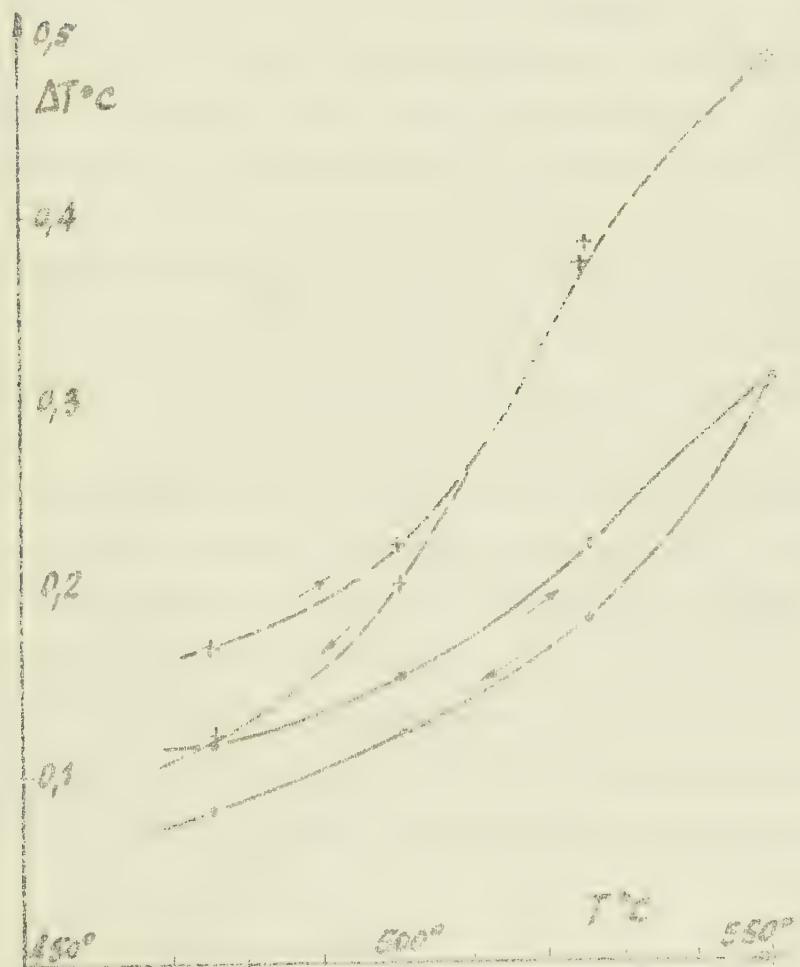
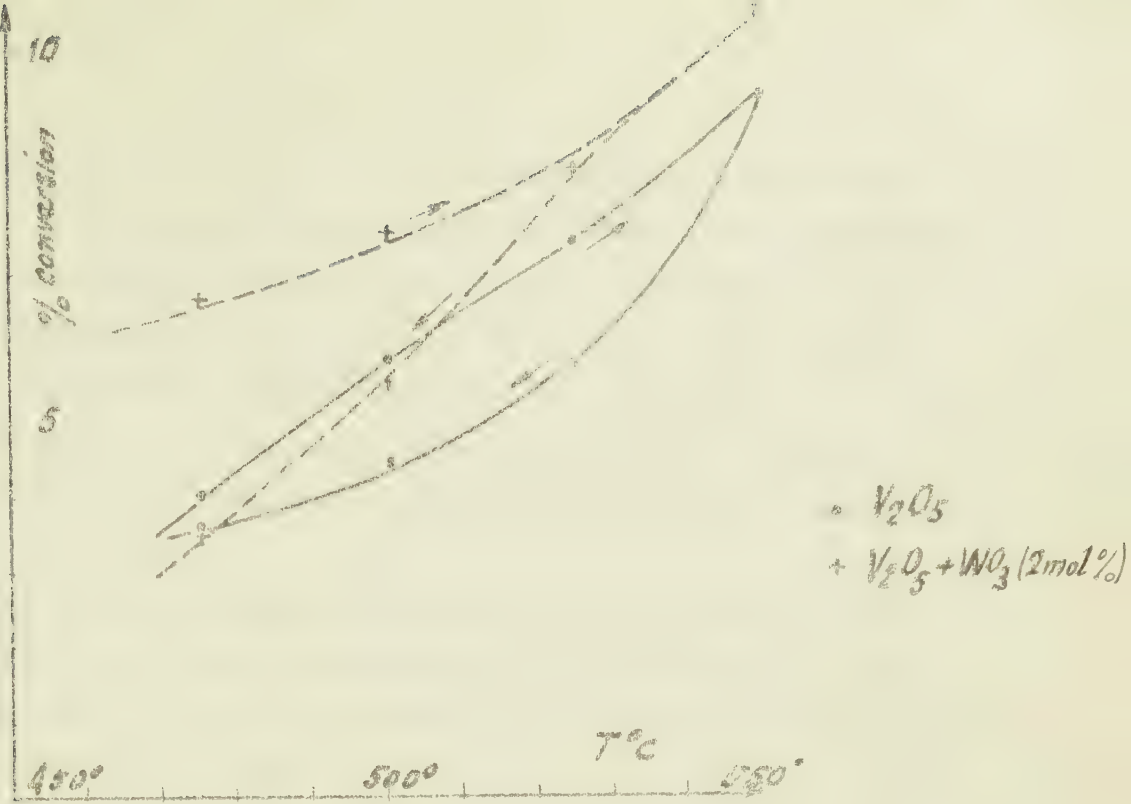


Figure 39. V_2O_5 et $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3 (2\text{mol}\%)$. Activité catalytique et effet thermique à différentes températures dans SO_2/N_2 .

Il ressort de ces résultats que l'effet thermique et l'activité augmentent avec la température. Après traitement à 550°C, nous constatons une baisse sensible des propriétés thermiques et catalytiques. Comme pour les expériences avec SO_2-O_2 , il y a une cassure dans la courbe ΔT en fonction de la température qui se situe vers 500°C.

Comme dans le mélange gazeux SO_2-O_2 , l'oxyde à 2 mol.% de WO_3 présente des effets thermiques plus intenses que V_2O_5 . L'activité est légèrement supérieure.

Nous avons voulu vérifier l'activité de V_2O_5 pur et de V_2O_5 dopé par WO_3 (dose 2 mol.%) dans les conditions usuelles de test des catalyseurs industriels, dont nous trouverons le mode opératoire au Chapitre I.

Pour déterminer l'activité des catalyseurs au moyen de ce test, il est nécessaire d'opérer sur des grains ayant approximativement les dimensions suivantes : diamètre -5 à 6 millimètres ; longueur- 5 à 7 mm.

Les cylindres sont obtenus par aspiration de l'oxyde en fusion dans un tube de silice (diamètre : 6 mm). Après refroidissement, le tube est brisé et le barreau de V_2O_5 est fragmenté en éléments de dimensions convenables.

Afin de faciliter la comparaison entre l'activité des oxydes et leurs propriétés, nous résumons dans le tableau XIV, les % de conversion obtenus à 495-500°C et les variations de température déterminées par analyse thermique.

D'après les résultats obtenus au test d'activité, V_2O_5 pur et V_2O_5 dopé par WO_3 préparés par fusion et mis en forme, présentent une très faible activité par rapport aux catalyseurs industriels. L'addition d'oxyde de tungstène améliore l'activité de V_2O_5 .

Nous confirmons ainsi les déterminations effectuées avec les mélanges gazeux SO_2-O_2 et $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$. Les effets thermiques permettent donc de classer les catalyseurs et d'obtenir des informations sur leur réactivité.

.../...

TABLEAU XIV

Produits	Test d'activité Conversion (%) (495-500°C)	Mesures dans l'analyseur thermique		
		Mélange	Mélange	Mélange
		SO ₂ -O ₂	SO ₂ -O ₂ -N ₂	SO ₂ -O ₂ -N ₂
		Δ T (°C)	Δ T (°C)	Conversion, %
V ₂ O ₅	-	0,4	0,15	5,8
V ₂ O ₅ + WO ₃ (2mol.%)	10	0,8	0,22	7,5
	% conversion d'après la courbe d'équilibre de conversion SO ₂ /SO ₃ à 500°C : 95%			

II. EVOLUTION STRUCTURALE ET ACTIVITE CATALYTIQUE DE V₂O₅ A 500°C

DANS LE MELANGE SO₂ - O₂ - N₂. (SO₂ : 7%)

La littérature contient de nombreuses références sur les masses de contact à base de V₂O₅ (68,69), utilisées dans de nombreuses réactions d'oxydation. La complexité des masses étudiées rend difficile toute interprétation du rôle effectif joué par l'oxyde de vanadium, surtout en présence de silice et de divers promoteurs utilisés couramment dans les préparations (sels de potassium, de sodium, oxydes métalliques...).

Nous avons voulu vérifier l'évolution structurale de V₂O₅ préparé par fusion et son activité en fonction du temps, afin de préciser le schéma réactionnel. Les dispositifs expérimentaux employés sont, d'une part la chambre de diffraction des rayons X pouvant travailler à haute température et en atmosphère conditionnée décrite au Chapitre I, et d'autre part le test d'activité.

.../...

Les essais sont effectués à 500°C avec le mélange $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ (SO_2 : 7%) et portent sur l'oxyde présentant la plus forte activité catalytique, c'est-à-dire le mélange $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ (2mol.%). Le tableau XV résume l'ensemble des résultats.

TABLEAU XV

Temps en heures	Diffraction des rayons X Composition cristalline	Test d'activité Conversion en %
0	V_2O_5	9,3
2	V_2O_5	
4	V_2O_5	
10	V_2O_5 + quelques $\square$	7,9
25	V_2O_5 + raies sup-	8,2
32	V_2O_5 + plémentaires	9,2
82	V_2O_5 +	9,6

$\square$ Raies supplémentaires d'intensité faible, non identifiées d'après les cartes A.S.T.M. : d (A), 5,10 - 3,27 - 3,19 - 3,12 - 2,23.

D'après ces expériences, l'activité de $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ (2 mol.%) ne semble pas décroître en fonction du temps et la structure de l'oxyde ne paraît pas modifiée après 82 heures de fonctionnement dans nos conditions expérimentales. L'oxyde reste donc à l'état de pentoxyde de vanadium ; la formation de sulfate de vanadyle n'est pas visible. Il faut remarquer que la diffraction des rayons X ne permet pas d'identifier facilement les composés superficiels, plus ou moins bien cristallisés, susceptibles de se former en présence de $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$, si ces composés sont présents en faible dose (inférieure en général à 5%). L'analyse chimique de l'oxyde après le test d'activité a confirmé ces résultats,

.../...

et la présence de SO_4 correspondrait à 1,65% de sulfate de vanadyle formé au cours du traitement.

A titre de comparaison, nous donnons l'analyse de l'oxyde avant le test et l'analyse de l'oxyde après 82 heures d'essai dans le mélange $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$, à 500°C .

	% V_2O_5	% V_2O_4	% VOSO_4
Avant test	95,10	2,25	
Après test	90,05	4,10	1,65

BORESKOV ⁽⁷⁰⁾ a abouti à des conclusions analogues en étudiant l'activité catalytique du pentoxyde de vanadium et sa vitesse d'interaction avec SO_2 et SO_3 . Le graphique du logarithme de la constante de vitesse en fonction de $1/T$ est une droite. Il n'a pas été mis en évidence de cassure de la courbe qui indiquerait une modification de l'activité par suite de la transformation de l'oxyde de vanadium en sulfate de vanadyle. L'adsorption de l'anhydride sulfureux sur la surface du catalyseur apparaît donc comme le premier stade du processus catalytique dans la réaction d'oxydation de SO_2 .

III.- CONCLUSION

Les expériences sur V_2O_5 pur et V_2O_5 dopé par les ions Ti^{4+} et V^{6+} en particulier, montrent que les mesures électriques et thermiques, associées à des déterminations d'activité, permettent de préciser le schéma réactionnel et de juger en quelque sorte de la valeur de ces catalyseurs monophasés dans la réaction d'oxydation de SO_2 .

Dans la zone de température $400-560^\circ\text{C}$, l'admission du mélange $\text{SO}_2 - \text{O}_2$
.../...

ou $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ à la surface du catalyseur amène une variation très rapide de la résistance et simultanément, un dégagement de chaleur qui correspond d'une part à la chaleur d'adsorption de SO_2 et d'autre part à la chaleur de la réaction d'oxydation.

Ces phénomènes électriques et thermiques varient avec la température et caractérisent les propriétés catalytiques du solide. Nous avons remarqué une cassure vers 500°C , dans les courbes traduisant les variations de la résistance et des effets thermiques dans les différents mélanges réactionnels.

Dans certains travaux ^(71,72) ont été mentionnées les données sur l'activité catalytique de V_2O_5 concernant le processus d'oxydation de SO_2 dans l'intervalle de température $400-520^\circ\text{C}$ et la valeur de la chaleur d'activation (36 - 38 kcal/mole). En outre, les auteurs et en particulier BORESKOV, comme nous l'avons déjà vu, ne constatent aucune modification chimique du catalyseur dans cet intervalle de température.

Récemment STABNIK ⁽⁷³⁾ reprenant ces études cinétiques sur V_2O_5 comprimé à 8 T/cm^2 , avec des gaz titrant de 0,5 à 7% de SO_2 , a montré que, dans l'intervalle de température $542-563^\circ\text{C}$, la chaleur d'activation est égale à 23,6 kcal/mole. Il apparaît que le stade limitatif du processus est l'interaction des molécules de SO_2 chimisorbées et des atomes d'oxygène.

Aux températures inférieures à 520°C , on constate une réduction partielle, ce qui entraîne une chaleur d'activation de 38,6 kcal/mole. Cette dernière valeur est voisine de celle donnée dans la littérature pour ce processus d'oxydation.

A l'examen de ces résultats, il apparaît que des divergences existent dans les études cinétiques. De toute manière, d'après nos expériences, la sulfatation du catalyseur ne semble pas être très importante à 500°C . Il semble difficile d'expliquer la faible activité de V_2O_5 par sa réduction progressive comme le proposent certains auteurs.

.../...

Enfin, l'activité de V_2O_5 préparé par fusion est très faible dans l'oxydation de SO_2 . L'addition de W^{6+} , à faible dose amène une légère augmentation des propriétés catalytiques de V_2O_5 . Il convient, en accord avec BORESKOV, de considérer cette faible activité de V_2O_5 comme une caractéristique de la substance elle-même.

CONCLUSIONS GENERALES

Le travail que nous venons de résumer porte principalement sur les procédés d'obtention de l'anhydride vanadique et sur l'évolution de ses propriétés qu'entraînent les interactions solide-gaz en cause dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux.

Trois groupes de résultats ont été obtenus. Ils concernent respectivement les techniques expérimentales, les procédés d'obtention du pentoxyde de vanadium et les relations entre les propriétés électriques, les effets thermiques et l'activité catalytique de cet oxyde pur ou contenant des additions de cations tétra- ou hexavalents.

Les méthodes d'examen du solide sont nombreuses et nécessitent un appareillage spécial opérant le plus souvent en atmosphère contrôlée et dans un domaine de température aussi étendu qu'il est nécessaire.

La technique gravimétrique est l'une des plus précises pour suivre de nombreuses évolutions de l'état solide, à condition d'enregistrer en continu les variations de poids en fonction de certains paramètres : temps, température.... La balance McBain présente par sa simplicité de nombreux avantages, mais avec les dispositifs classiques, les mesures sont discontinues.

Nous avons perfectionné cette thermobalance en adaptant sous le ressort, un dispositif autosuiveur qui permet l'enregistrement des variations de poids, grâce à un système d'amplification.

D'autres améliorations ont été apportées aux méthodes d'examen. Les mesures des variations de la résistance électrique avec la température ont été associées à l'analyse thermique. Grâce à une chambre spéciale, l'examen par diffraction X des catalyseurs a pu être fait dans le milieu réactionnel et dans les conditions de température de la catalyse. Il a été aussi possible de suivre certains aspects des phénomènes catalytiques et de vérifier la stabilité de la structure V_2O_5 au cours de son emploi en catalyse.

.../...

Bien que couramment utilisé comme catalyseur d'oxydation, l'anhydride vanadique a des propriétés texturales mal connues. En particulier, l'évolution de sa surface spécifique en fonction de la température n'avait pas été suffisamment précisée. Il ressort de nos expériences que pour une température donnée, la surface spécifique de l'oxyde dépend de son mode de préparation.

Les mélanges de V_2O_5 et de sels d'ammonium (nitrate, acétate,) nous ont donné la possibilité de préparer des oxydes ayant encore une surface spécifique de 9 et $16 \text{ m}^2/\text{g}$ entre 300 et 400°C . La décomposition thermique dans l'air de l'oxalate de vanadyle conduit également à un oxyde de surface spécifique ($6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) plus développée que celle de V_2O_5 utilisé couramment (environ $2 \text{ m}^2/\text{g}$).

Mais tous ces solides sont très sensibles au frittage thermique, surtout à partir de 500°C . La surface diminue dans de très fortes proportions et à 600°C , elle tend à devenir inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, ce que laissait prévoir la faible température de fusion (685°C) de V_2O_5 .

Le broyage poussé de l'anhydride vanadique préalablement fondu, conduit à des solides qui présentent en général l'avantage de posséder une texture stable en-dessous de leur point de fusion. En outre, l'opération de fusion permet d'introduire dans le réseau de V_2O_5 , des ions de valence différente. Ces additions en petites quantités (dopes) créent des défauts dans le réseau de l'oxyde de vanadium et en modifient les propriétés électriques.

La résistance électrique des poudres de V_2O_5 , soit pur, soit dopé avec TiO_2 ou WO_3 , varie de manière assez complexe au cours du traitement thermique dans l'oxygène. Il est à craindre que les variations observées ne donnant pas d'informations assez précises sur les propriétés semiconductrices des oxydes. Nous avons pourtant remarqué que les ions Ti^{4+} augmentent la résistance de V_2O_5 , tandis que les ions W^{6+} l'abaissent.

Le pentoxyde de vanadium, dopé ou non, a été mis en oeuvre, comme catalyseur d'oxydation de l'anhydride sulfureux, dans les

.../...

mélanges gazeux $\text{SO}_2 - \text{O}_2$ et $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$. Nos dispositifs expérimentaux enregistrant simultanément les variations de la résistance et les effets thermiques, nous ont permis de constater que, lors de l'admission du mélange gazeux, il se produit une variation très rapide de la résistance, en même temps qu'un dégagement de chaleur correspondant d'une part à l'adsorption de SO_2 sur l'oxyde, d'autre part à la réaction d'oxydation.

Ces effets évoluent avec la température de catalyse et sont assez nettement différents selon que l'anhydride vanadique est pur ou dopé et selon la nature du dope. En particulier, c'est pour le catalyseur à 2 mol.% de WO_3 que les phénomènes thermiques sont les plus intenses.

Les mesures d'activité catalytique effectuées à 500°C sur le pentoxyde de vanadium pur et dopé, ont mis en évidence une relation étroite existant entre les propriétés électriques et les effets thermiques d'une part, et cette activité d'autre part. V_2O_5 pur et V_2O_5 dopé par WO_3 , préparés par fusion, présentent une très faible activité par rapport aux catalyseurs industriels.

Il ressort de ces résultats que la méthode très simple d'analyse thermique que nous avons employée, constitue un test rapide d'essai des catalyseurs et donne de plus des informations sur la chimisorption très rapide de l'anhydride sulfureux, chimisorption constituant la première étape de la réaction à l'interface. Elle ne peut toutefois, du fait de son caractère qualitatif, remplacer des études plus précises au microcalorimètre ou les essais dans les réacteurs catalytiques.

Il était également intéressant de rechercher pour ce catalyseur monophasé s'il se produisait une évolution structurale dans les conditions de la catalyse de contact. Les examens effectués à 500°C dans le mélange réactionnel habituel (7% de SO_2), avec notre dispositif de diffraction X, ont confirmé les travaux de BORESKOV. Même après 80 heures de fonctionnement, nous n'avons pas constaté la formation d'une quantité décelable de sulfate de vanadyle. Le taux d'oxydation
.../...

reste d'ailleurs constant, ce qui tend à prouver que le catalyseur a conservé la même composition au cours de la réaction.

Les propriétés semiconductrices et leurs variations avec la température ne peuvent s'interpréter que par la présence, au moins en surface des grains de V_2O_5 , d'ions vanadium de valence inférieure. Mais cela n'implique pas la formation des phases V_6O_{13} ou V_2O_4 , aux dépens du pentoxyde de vanadium.

Sur la base des informations obtenues au cours du travail faisant l'objet du présent mémoire, les recherches pourront être étendues aux catalyseurs polyphasés plus couramment utilisés en catalyse d'oxydation de l'anhydride sulfureux. Les techniques expérimentales que nous avons perfectionnées doivent aisément permettre d'étudier les effets promoteurs et notamment de préciser si tel constituant ajouté à l'anhydride vanadique se comporte en promoteur structural ou en promoteur textural.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- W.B. INNES, Catalysis, (1955), II, 65.
- 2- J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD, Catalysis, (1960), VII, 183.
- 3- I. IOFFE et L.Y. MARGOLIS, 3ème Congr.Int.Catalyse, Amsterdam (1964), II, 10.
- 4- J. DUCHÈNE, R.DESBARD, Cat. 56è Exp. Soc. Frse Phys. (1959), 109
J. DUCHÈNE, 3ème Congr.Int.Détergence, Cologne, (1960), II, S.B.,
- 5- Th. WOLKENSTEIN, Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs, Masson et Cie, Paris, (1961),
- 6- McBAIN et BAKER, J.Amer. Chem.Soc., (1926), 45, 690.
- 7- H.B.KLEVENS, J.T.CARRIEL, R.J.FRIES, A.H.PETERSON, Second Congress Activity Surface, Londres, (1957), 160.
- 8- J.G. HOOLEY, Canad.J.Chem., (1957), 35, 374.
- 9- P.BARRET, Bull.Soc.Chim., (1957), 165, 913- (1958), 58, 376.
- 10- F.M. ERNSBERGER et C.M.DREW, Rev.Sci.Inst., (1953), 24, 177.
- 11- P.L.KIRK et F.L.SCHAEFFER, Rev.Sci.Inst., (1948), 19, 785..
- 12- R.L.STONE et H. RASE, Anal.Chem., (1957), 29, 1273.
- 13- A.PACAULT et A.MARCHAND, J.Chim.Phys., (1960), 57, 873-892.
- 14- M. ARGHIROPOULOS, Thèse Lyon, (1962).
- 15- P.R. CHAPMAN, R.H.GRIFFITH et F.MARSH, Proc.Roy.Soc., (1954) 224, 419.
- 16- S.TEICHNER, Thèse Lyon, (1950).
- 17- Y. CARTERET, Thèse Paris, (1955).
- 18- J.DUCHÈNE et G.POIRIER, Bull.Soc.Frse.Minér.Crist., (1965), LXXXVIII, 143.
- 19- F.AEBI, Helv.Chim.Acta, (1948), 38, 8.
- 20- G.ANDERSON, Acta Chem.Scand., (1954), 8, 1599.
- 21- A.BURDESE, Ann.Chim., (Rome), (1957), 47, 785.
- 22- A.S.T.M. "Diffracta data Cards" publiées par l'American Society for testing Materials.
- 23- F.G.CIAPETTA et C.J.PLANK, Catalysis, (1954), 1, 315.
- 24- K. TARAMA, S. TERANISHI et A.YAGUI, J.Chem.Soc.Japan, (1961), 82, 438.

.../...

- 25- G.P.KORNEITCHUK, V.A.KOITER, I.V.JIGAILO, Ind.Chim.URSS, (1958), Oct.Nov., 410.
- 26- D.GERVAIS, Thèse Paris, (1961).
- 27- VELEY, J.Chem.Soc., (1883), 43, 370.
- 28- J.N.BHATNAGAR, C.NAIR, B.GULATI, A.BASU, A.LAHIRI, Symposium on Contact Catalysis, Calcutta, (1956), 275.
- 29- J.B.DONNET, H.ZBINDEN, H.BENOIT, G.VALLET, J.Chim.Phys., (1950), 47, 52.
- 30- G.COLIN, C.R.A.S., (1964), 258, 6433.
- 31- TRAU, Roczniki Chemii, (1962), 36, 1365.
- 32- J.ROCH, Thèse Paris, (1960).
- 33- A.DITTE, C.R.Acad.Sci., (1887), 105, 1067.
- 34- C.B.MURPHY, Ind.Engng Chem., (1959), 51, 952.
- 35- J.FRANCOIS-ROSETTI et B.IMELIK, Bull.Soc.Chim., (1957), 20, 1115.
- 36- K.IWASE, T.TAKADA et T.HAYASHI, Powder Metallurgy, W.Leszinski, (1961), 173.
- 37- J.P. CUER, Thèse Lyon, (1960).
- 38- J.E.GERMAIN, J.Chim.Phys., (1954), 51, 691.
- 39- A.DESCHANVRES, Bull.Soc.Chim., (1956), 8, 732.
- 40- M. PRETTRE, Catalyse et Catalyseurs, (1961), Presses Universitaires de France.
- 41- F.S.STONE, Advances in Catalysis, (1962), 13, 35.
- 42- N.P. KEIER, S.Z.ROGUINSKY et I.S.ZAZONOVA, C.R.Acad.Sci., U.R.S.S., (1956), 859.
- 43- G.RIENÄCHER, Chem.Techn., (1959), n° 5, 1.
- 44- J.HAEMERS, C.R.Acad.Sci., (1964), 259, 3740.
- 45- J.BOROS, Z.Physik, (1949), 126, 721.
- 46- W.KLEM et P.PIRSCHER, Optik, (1948), 3, 75.
- 47- F.J.MORIN, H.CLARK et D.J.BERETS, Advances in Catalysis, (1957), IX, 206.
- 48- H.CLARK et D.J.BERETS, Advances in Catalysis, (1957), IX, 204.
- 49- J.D.BUTLER, Trans.Faraday Soc., (1960), 56, 1842.
- 50- M.H.TIKKANEN, Génie Chimique, (1964), 92, 57.

.../...

- 51- L.PAULING, La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux, Presses universitaires de France, (1949).
 - 52- J.A.KETELAAR, Liaisons et propriétés chimiques, (1960), Dunod.
 - 53- B.M.HOCHBERG et M.S.SOMINSKI, Phys.Zeit.Sowjet Union, (1939), 3, 198.
 - 54- H.CLARK et D.J.BERETS, Advances in Catalysis, (1957), IX, 207.
 - 55- T.KAWAGUCHI, J.Chem.Soc.Japan, (1954), 75, 94.
 - 56- I.K.HRCH, C.A., (1939), 3228.
 - 57- G.L.SIMARD, J.STEGER, R.J.ARNOTT, L.A.SIEGEL, Ind.Engng Chem., (1955), 47, 1424.
 - 58- I.B. PATRINA et V.A.IOFFE, Soviet Phys.Solid State, (1964), 6, 322.
 - 59- W.SHOCKLEY, "Electrons and Holes in Semiconductors", (1950), N.Y.Van Nostrand, 471.
 - 60- J.D.BUTLER et G.B.WESTON, J.of Catalysis, (1963), 2, 8.
 - 61- W.W.DUECKER, "The Manufacture of Sulfuric Acid", (1959) R.P.C-N.Y 135.
 - 62- H.GARDY, Ann.Génie Chim., (1957), 25.
 - 63- P.H.CALDERBANK, J.Appl.Chem., (1952), 2, 482.
 - 64- T.KAWAGUCHI, J.Chem.Soc.Jap.Pur.Chem.Sect., (1954), 75, 835.
 - 65- J.DUCHÈNE et Melle LE PAGE, 2ème Congrès Inter.Catalyse, Paris, (1960), 140.
 - 66- E.CALVET et H.THIBON, J.Chim.Phys., (1960), 57, 5.
 - 67- H.VAUGOYEAU, Thèse Marseille, (1961).
 - 68- P.PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, XII, 175.
 - 69- J.K.DIXON et J.E. LONGFIELD, Catalysis, (1960), VII, 326.
 - 70- G.K.BORESKOV, Catalyse dans la fabrication de l'acide sulfurique (1954), Moscou.
 - 71- G.K.BORESKOV et V.P.PLOGUNOV, Zh.Prikl.Kh., (1940), 13, 329.
 - 72- G.K.BORESKOV et V.P.PLOGUNOV, Zh.Prikl.Kh., (1940), 13, 653.
 - 73- V.P.STABNIK, G.P.KORNEITCHUK et V.A.ROÏTER, Ukr.Khim.Zhur., (1964), 30, 919.
-
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I-TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES	5
I-Techniques expérimentales	5
1-Thermogravimétrie-Autosuiveur pour balance McBAIN	6
2- Analyse thermique différentielle	13
3- Résistance électrique et analyse thermique en atmosphère contrôlée	14
4- Détermination des surfaces spécifiques	17
5- Examens radiocristallographiques	17
6- Test d'activité des catalyseurs sulfuriques ..	18
II-Matières premières	19
CHAPITRE II-PROCESSUS D'OBTENTION DE PENTOXYDE DE VANADIUM	23
I-Préparations de V_2O_5 à partir de métavanadate d'ammo- nium et d'acides	24
1- Préparation à partir d'acide chlorhydrique ...	24
2- Préparation à partir d'acide nitrique	25
3- Préparation à partir d'acide sulfurique	27
4- Préparation à partir d'acide acétique	27
II-Préparations de V_2O_5 à partir de solution colloïdale	29
1- Traitement par atomisation	30
2- Traitement par lyophilisation	30
III-Décomposition thermique de composés du vanadium ...	31
1- Métavanadate d'ammonium	31
2- Oxalate de vanadyle	31
3- Sulfate de vanadyle	32
IV- Conclusion	32

CHAPITRE III-PROPRIETES ELECTRIQUES DU PENTOKYDE DE VANADIUM.. 35

I-Généralités	35
1-Propriétés électriques du pentoxyde de vanadium	37
2-Défauts de réseau dans le pentoxyde de vanadium par introduction d'ions étrangers	38
II-Propriétés électriques du pentoxyde de vanadium pur et dopé par Ti^{4+} et W^{6+}	40
1-Variation de la résistance électrique de V_2O_5 ..	40
2-Variation de la résistance électrique de V_2O_5 dopé par les ions Ti^{4+} et W^{6+}	42

CHAPITRE IV-PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMIQUES DU PENT-OXYDE DE VANADIUM PUR ET DOPE PAR Ti^{4+} et W^{6+} DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

I-Généralités sur l'oxydation de l'anhydride sulfureux	46
II-Propriétés électriques de V_2O_5 en présence des divers gaz partenaires de la réaction d'oxydation	48
1-Variation de la résistance avec O_2 et SO_2 de 470 à 550°C	49
2-Variation de la résistance avec $O_2-SO_2-N_2$ de 470 à 550°C	50
III-Propriétés thermiques de V_2O_5 dans la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux	54
IV-Propriétés thermiques et électriques de V_2O_5 pur et dopé en présence du mélange SO_2-O_2	56

CHAPITRE V- PROPRIETES THERMIQUES ET CATALYTIQUES DE V_2O_5 PUR ET DOPE DANS LE MELANGE GAZEUX $SO_2-O_2-N_2$

I-Effets thermiques et activité catalytique de V_2O_5 pur et dopé entre 475 et 550°C dans la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux	60
--	----

.../...

II- Evolution structurale et activité catalytique de V_2O_5 à 500°C dans le mélange $SO_2-O_2-N_2$	63
III-Conclusion	65
CONCLUSIONS GENERALES	68
BIBLIOGRAPHIE	72

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"LA DILATOMETRIE APPLIQUEE AUX CATALYSEURS ET A LEURS SUPPORTS".

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury

Le Doyen de la Faculté des Sciences ,

MM. M. PRETTRE

Ch. EYRAUD

S.J. TEICHNER.

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 13 septembre 1965.

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS.

